

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**ХАСАНОВ ФАРРУХ НУРМАХМАДОВИЧ**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

**Специальность: 02.00.01-неорганическая химия**

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:  
член-корр. АН РТ, доктор  
химических наук, профессор  
**Аминджанов А.А.**,  
кандидат химических наук,  
доцент **Баходуров Ю.Ф.**

Душанбе – 2018

## С о д е р ж а н и е

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
 <b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	
1.1. Комплексные соединения ионов некоторых металлов с производными пиразола .....	10
1.2. Координационные соединения меди(II) с азот и серусодержащими лигандами .....	14
1.3. Некоторые аспекты практического применения комплексных соединений ...	23
 <b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1. Исходные вещества и методы анализа координационных соединений комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом .....	29
2.2. Синтез и исследование комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом .....	31
 <b>ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
<b>КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ</b>	
3.1 Исследование электрической проводимости растворов полученных комплексных соединений .....	39
3.2 ИК- спектроскопическое исследование комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом .....	46
3.3 Исследование процесса термического разложения комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом .....	56
3.4.Рентгенофазовый анализ синтезированных 1–фенил–2,3- диметилпиразолин–5–тионных комплексов меди(II).....	67
 <b>ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИ-РАЗОЛИН-5-ТИОНОМ</b>	
4.1. Исследование процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 0,1-7 моль/л HCl при температурах 273-338К .....	74

4.2. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при температурах 273-338K .....	78
4.3. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 273-338K .....	84
4.4. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl .....	92
4.5. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4-0,1 моль/л HCl при температурах 298-338K .....	99
4.6 Влияние концентрации HCl на устойчивость и термодинамические функции комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом .....	109
<b>ГЛАВА V. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЗОВАНИЯ ХЛОРО-1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИ-РАЗОЛИН-5-ТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)</b>	
5.1. Исследование влияния 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений состава $[CuL_2Cl_2]$ и $[CuL_3Cl_2H_2O] \cdot H_2O$ , на светостойкость диацетатцеллюлозной пленки .....	114
5.2. . Исследование токсикологического исследования влияния комплексного соединения состава $[CuL_2Cl_2]$ , где 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион .....	120
ВЫВОДЫ.....	123
ЛИТЕРАТУРА .....	125

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к химии пиразола и его производным из года в год возрастает. Это связано с широким применением соединений этого класса в качестве красителей, люминисцентных и флуоросцентных веществ, а также лекарственных препаратов. Ряд производных пиразола применяются в аналитической химии для определения и выделения редких элементов. Следует отметить, что пиразолон и его производные благодаря проявлению у них донорных свойств участвуют в образовании комплексных соединений с ионами различных металлов. Среди представителей этого класса особое место занимает 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, который нашёл широкое практическое применение в медицине.

В литературе приведены данные о перспективности биологически активных координационных соединений производных пиразолона с ионами  $\text{Cu(II)}$  как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств. Вместе с тем, процессы комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-Ф-2,3-ДМП-5-Т) остаются не изученными. В этой связи, синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств комплексов меди(II) с указанным лигандом является актуальной научной задачей, а также имеет большое теоретическое и практическое значения.

Цель работы состояла в разработке оптимальных условий синтеза новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и изучении их физико-химических, термодинамических свойств в различных средах в широком интервале температур.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом с наибольшим практическим выходом и наименьшими затратами;

- различными независимыми физико–химическими методами исследования определить состав и строение синтезированных комплексов;
- определить состав, области доминирования, устойчивость, степени накопления (мольные доли) координационных соединений меди (II) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом, образующихся в широком интервале температур и концентрации HCl;
- экспериментально установить и показать по какому механизму идет реакция комплексообразования меди (II) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом;
- установить закономерности изменения величин ступенчатых констант образования комплексов меди (II) с изученным лигандом в зависимости от температуры и концентрации HCl;
- выявить светостабилизирующий эффект хлоридных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетат целлюлозы.

**Методы исследования и использованная аппаратура.** Методы исследования и использованная аппаратура. Элементный анализ на N, C, S, H проводили на приборе «VarioMICROCube». Ионы брома и хлора были определены весовым методом в виде  $Ag\Gamma\downarrow$ . Медь определяли атомно-абсорбционным методом на приборе сА-2. Молярную электрическую проводимость растворов комплексов измеряли на приборе HANA «HJ 8733 Conducti-vitumeter» и кондуктометр «ЭКСПЕРТ-002».

Механизм адсорбции устанавливали по данным инфракрасного спектрального анализа, осуществляемого на приборе IRAffinity-1 в виде таблетки с KBr в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Изотермический анализ проводился гравиметрически. Термический анализ образцов на наличие экзо- и эндоэффектов анализировали на дериватографе Q - 1500 Д системы “Паулик, Паулик и Эрдеи”. Навеска вещества составляла 0.5 г, скорость нагрева  $-10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Структуру синтезированных соединений определяли рентгеноструктурным методом на

дифрактометре ДРОН-2. С использованием метода потенциометрического титрования определяли потенциал электрода в зависимости от физико-химических процессов, протекающих в растворе. С использованием функции Бьеррума, компьютерных программирования «Excel», «Borland Delphi», в операционной системе «Windowsseven». были рассчитаны величины констант образований и термодинамических функций, которые были уточнены уравнениями метода половинного деления. Пленки из ДАЦ получали методом формования из раствора. В качестве источника излучения УФ света использовали лампу БУВ–30, 80% излучения которой составляет свет с  $\lambda=254$  нм. Изучение механических свойств полимерных материалов при одноосном растяжении, проводили на разрывной машине с постоянной скоростью растяжения 12 мм/мин.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- разработанные методики синтеза и предложенные реакции образования 19 новых координационных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl с максимальным выходом конечного продукта и минимальными затратами;
- результаты элементных анализов, кондуктометрических, ИК-спектроскопических, дериватографических, рентгенографических и потенциометрических, исследований полученных координационных соединений;
- экспериментальные данные по определению констант устойчивости, термодинамических функций образования и установленные закономерности влияния температуры и концентрации HCl на устойчивость 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II);
- данные по влиянию синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом на светостойкость диацетата целлюлозы.

Достоверность полученных в работе результатов базируется на:

- полученных с высокой точностью экспериментальных данных, их критическом анализе с учетом методов математической статистики и компьютерных программ, соответствии надежным данным из известных литературных источников;
- согласованности выводов с теоретическими и экспериментальными результатами.

**Научная новизна.** Разработаны оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Различными независимыми физико-химическими методами исследования: кондуктометрией, ИК-спектроскопией, дериватографией, рентгенографией и потенциометрией определены состав и строение синтезированных комплексов. Установлено, что в реакцию комплексообразования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион с медью (II) вступает в тиольной форме. Выявлены существующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в зависимости от температуры и концентрации HCl. Впервые показано, что хлоридные комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетат целлюлозы обладают светостабилизирующим эффектом.

**Практическая значимость работы.** Предложенные методики получения координационных соединений Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т, результаты, полученные при изучении их физико-химических свойств, представляют интерес для прогнозирования способов синтеза, изучения состава и строения комплексных соединений других металлов с пиразолонами. Найденные величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамические функции реакций образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при разных концентрационных параметрах и температурах представляют интерес специалистам различных областей химии в качестве справочного материала. Синтезированные комплексы могут найти применение в качестве биологически активных веществ как основа лекарственных препаратов и для стабилизации, а

также улучшения физико–механических свойств полимерно–композиционных материалов.

**Личный вклад соискателя.** Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы статьи.

**Реализация и внедрение результатов исследования.** Результаты представленной диссертационной работы использовали в учебный процесс кафедры неорганической химии Таджикского национального университета и используются при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: ежегодных научно–теоретических конференциях профессорско–преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета (Душанбе, 2014–2018); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014); Международной конференцией «Химия рения» (Душанбе, 2014); Международной конференции CONDUCT OF MODERN SCIENCE–2015 (Белгород, 2015); научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» (Душанбе, 2015); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, РФ, 2015); Республиканской конференции «Перспективы исследований в области химии глицерина. Синтез новых производных биологически активных веществ на основе аминокислот (Душанбе, 2015); II Республиканской научно–теоретической конференции совета молодых ученых и исследователей ТНУ (Душанбе, 2016); Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018)



**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 21 работ, в том числе 4 научных статей в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, тезисы 17 докладов на Республиканских и Международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы из 133 наименований, изложена на 138 страницах, экспериментальная часть работы включает 53 рисунков, 53 таблиц.

**Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории** «Синтез и исследование координационных соединений» им. профессора Амиджанова А.А., Научно-исследовательского института Таджикского национального университета в соответствии с научным направлением «Исследование процессов образования комплексных соединений некоторых переходных биометаллов с биологически активными лигандами» (№ гос. регистрации №0114TJ 00360) .

## ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

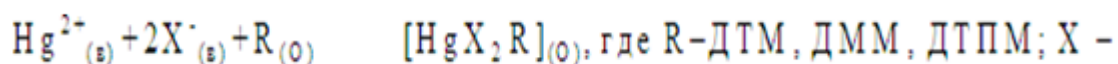
### 1.1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛА

Производные пиразола входят в состав ряда соединений, которые обладают высокой биологической активностью. На основе многочисленных производных пиразолонов применяются красители и лекарственные препараты [1]. Например, антипирин нашел широкое использование в качестве болеутоляющего, противовоспалительного и жаропонижающего препарата. Анальгин и пирамидон обладают сильными болеутоляющими свойствами. В пищевой промышленности используется жёлтый тартразин. Препарат «Орисул», который является арилпроизводным пиразола, обладает бактериологическим действием. Некоторые из производных пиразола нашли практическое применение в аналитической химии для определения и выделения редких элементов. Кроме того, следует отметить, что пиразол и его производные благодаря проявлению донорных свойств участвуют в образовании комплексных соединений с ионами различных металлов [1].

Крупаткиным И.Л. в работе [2] приводятся данные о производных пиразолона и их комплексообразующих свойствах с другими органическими реагентами. Другие исследователи изучили комплексообразующие свойства дитиопирилметана с висмутом (III) [3] и показали образование окрашенных катионных координационных соединений. Методом хроматографии и переноса ионов в электрическом поле доказано, что комплексные соединения имеют положительный заряд, величина которого для образующихся частиц одинакова.

Долгоревым А.В. и др. изучены условия определения висмута дитиопирилметаном, как нового избирательного реагента на висмут [4]. Выявлено, что висмут с дитиопирилметаном образует желтый и малиновые комплексы, максимумы поглощения которых равны, соответственно, 435 и 525 нм. Другими авторами изучена экстракция ртути (II) с дитиопирилметилметаном (ДТММ) в растворе HCl [5].

Разработаны усовершенствованные методы получения дитиопирилметанов и их очистки, исследовано кислотно-основное равновесие в системах, рассчитаны их константы протонизации, которые являются перспективными реагентами для концентрирования и определения цветных, редких и платиновых металлов [6]. Методом распределения исследованы процессы комплексообразования ртути (II) с дитиопирилметанами в присутствии галогенид – ионов [7]. Показано, что экстракция ртути(II) можно описать следующим уравнением:



галогенид – ион. Синтезированны координационные соединения ртути (II) с производными тиопирина, имеют интенсивно желтый цвет, хотя лиганд имеет желтоватый оттенок.

В работе [8] показано, что в кислых растворах Au (III), Bi (III) и Mo (VI) с дитиопирилпропилметаном взаимодействуют с образованием устойчивых окрашенных комплексных соединений, которые можно использовать для их фотометрического определения. Дитиопирилметан реагирует с растворами молибдена медленно. Установлено, что соотношение Me:L в комплексах золота и висмута с дитиопирилметаном равно 1:4 и 1:2, соответственно.

Акимовым В.К. и другими установлено, что в среде 1,0-3,5 моль/л серной кислоты дитиопирилметан (ДТПМ) и пропиладитиопирилметан с мышьяком (III) образуют комплексные соединения желтого цвета [9]. Молярный коэффициент поглощения комплекса в максимуме поглощения (330 нм) равен  $2,64 \cdot 10^4$ . Установлено, что теллур (IV) в сернокислых растворах образует с ДТПМ окрашенные комплексные соединения катионного характера [10-12]. Взаимодействие теллура может идти как по тиогруппам, так и по второму атому азота гетерокольца, имеющего неподеленную пару электронов. Методами изомолярных серий, молярных отношений и относительного выхода найдены соотношения компонентов в катионных комплексах, равные, соответственно 1:2 и 1:3 [13].

Спектрофотометрическим методом изучен процесс комплексообразования скандия с бромпирогалловым красным и диантипирилметаном с помощью флотационной экстракции. Установлен состав флотирующегося алкилацетатами комплекса, рассчитаны молярный коэффициент погашения и константа равновесия реакции [14]. Функциональная группа характерная для N-C=S тиопирина и его производных подтверждается данными ИК-спектров в области  $1300 \text{ см}^{-1}$  [15]. При исследовании ИК спектров тиопирина и его галогенидных комплексов с кадмием, медью и оловом выявлено, что в спектрах комплексов при  $1135$  и  $1535 \text{ см}^{-1}$  уменьшается интенсивность полос некоординированного тиопирина. Полосы при  $1350$ ,  $1370$ ,  $1270 \text{ см}^{-1}$  смещаются соответственно до  $1380$ ,  $1390$ ,  $1300 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании соединений тиопирина с комплексными анионами металлов [16]. Акимовым В.К. с коллегами [17] изучены условия образования и состав комплексов осмия с тиопирином, дитиопирилметаном, пропилдитиопирилметаном. Установлено, что при этом осмий восстанавливается до шестивалентного, а затем образуется комплексный катион  $[\text{OsO}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2]^{2+}$ . Предложен фотометрический метод определения осмия.

Установлено, что тиопирин, дитиопирилметан и пропилдитиопирилметан проявляют в неводных средах свойства слабых оснований и титруются потенциометрически со стеклянным и проточным хлорсеребряным электродами раствором  $\text{HClO}_4$  [18]. Методом потенциометрического титрования определена константа ионизации тиопирина (ТП) в метилэтилкетоне ( $\text{pK} = 13,64$ ). Тиопирин может образовывать сложный органический катион  $(\text{R} \cdot \text{H})^+$ , поэтому осуществлен синтез ионных ассоциатов платины, рения (IV) и рения (VII) с указанным лигандом и его хлоргидратом:  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H})_2 [\text{PtBr}_6]$ ,  $(\text{C}_{11} \text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H})_2 [\text{PtCl}_6]$ ,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H})_2 [\text{ReCl}_6]$ ,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H})_2 [\text{ReBr}_6]$ ,  $(\text{C}_{11} \text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H})_2 \text{ReO}_4$ ,  $(\text{C}_{11} \text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H})\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)_2]$ . Бекназаровой Н.С. впервые осуществлен синтез комплексных соединений рения (V) с тиопирином в средах  $6 \text{ моль/л}$  НГ, где: Г-Cl, Br [19]. Исследованы процессы

термического разложения комплексов рения (V) с тиопирином. На кривой ДТГ наблюдается два пика при 60 и 120 °С, что связано с димеризацией комплекса и удалением из его состава молекул воды и HCl [20, 21]. Показано, что двухзамещенные тиопириновые комплексы рения (V) имеют более низкую температуру начала интенсивного терморазложения, по сравнению с монозамещенными.

Изучены процессы комплексообразования рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах HBr и HCl разных концентраций. Разработаны методики синтеза координационных соединений рения (V) с указанным лигандом и предложены механизмы их образования [22]. Определены константы образования комплексов в зависимости от температуры и состава ионной среды. Исследованы серосодержащие соединения тиопирина, в ходе которых удалось получить и внедрить на производственном объединении «Биолар» новый класс пятичленных тиопиразолоновых гетероциклов. Они приняты в каталог «Союзхимреактив» [23].

Тиопиразолоны, как активные лиганды, образуют в галогенидных системах с ионами Zn, Co, Cu и другими микроэлементами комплексы. Для полученных комплексов величина LD<sub>50</sub> составляет 780 до 800 мг, т.е. они являются малотоксичными и могут быть использованы для получения не только микроудобрений. Производные антипирина имеют широкий спектр применения как активные анальгезирующие, жаропонижающие и противовоспалительные препараты [24, 25].

Имеются сведения об определении осмия тиопирином методом изомолярных серий [26]. Спектр поглощения комплекса осмия с тиопирином окрашен в зеленый цвет ( $\lambda_{\max} = 728$  нм). Методом Бента-Френга и прямой линии Асмуса определено отношение Os:ТП, которое составляет 1:4. Кроме того, экстракционно - фотометрическим методом с помощью тиопирина определен палладий(II) при соотношении трихлоруксусной и фосфорной кислот равных 8:11. Спектр поглощения комплекса имеет два максимума: 1) УФ- область

размытого максимума в пределах  $\lambda=333-352$  нм; 2) видимая область  $\lambda=541$  нм. Установлено, что антипирин, как O- содержащий реагент, извлекает преимущественно жесткие катионы, а его производный тиопирин, как S-содержащий лиганд - мягкие катионы. Показана возможность использования четырехкомпонентной системы вода-тиопирин-трихлоруксусная-ортофосфатная кислота, органические фазы для извлечения кадмия и свинца из твердых компонентов снега для их последующего атомно-абсорбционного определения.

Производные пиразолона-антипирин, диантипирилметан и его гомологи, а также серосодержащие аналоги-тиопирин и его производные нашли широкое применение в аналитической химии [27]. Этот класс соединений использован для экстракционного определения мягких катионов. Можно использовать потенциометрический метод определения серебра и палладия на основании образования малорастворимых простых или окрашенных комплексных соединений с этим реагентом. Показано, что тиопирин в зависимости от кислотности среды подвергается протонизации и в виде катионов образует с оксидокомплексами ионные ассоциаты [28]. Установлены оптимальные условия для потенциометрического титрования ионов Pd(II), Ag(I), Se(IV), Te(IV), интервалы кислотности которых равны: 0,2-4,8; 0,6-2,4; 0,5-2,4; 1,2-3,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответственно. Мольные соотношения Me:R составили: Pd(II):R=1:2; Ag(I):R=1:1 Se(IV):R=1:3 Te:R=1:4.

## **1.2. ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С АЗОТ И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

В литературе имеется огромное число работ, посвященных исследованию процессов образования комплексов d-переходных металлов. Среди этих металлов следует назвать медь, которая в степенях окисления +2 и +1 образует комплексы с различными лигандами, в том числе и с серосодержащими. Так, автором работы [29] изучен процесс взаимодействия цистеината меди(II) с тиосемикарбазидом в водной среде. Установлено, что при этом образуется комплекс состава

[Cu(TSC)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]. М.Д. Ревенко и его коллеги [30] синтезировали комплексные соединения меди(II) с тио- и 4-фенилтиосемикарбазонами 8-хинолинальдегида. Показано, что кислотные свойства лигандов усиливаются в результате не только координации, но и электронного влияния заместителей в тиосемикарбазидном фрагменте. Изучено влияние заместителя на состав и строение образующихся комплексов. Выявлено, что комплексы меди(II) с тиосемикарбазон-8-хинолинальдегидом способны подавлять рост раковых клеток 41М, SK-BR-3 и являются перспективными объектами для изучения в качестве противораковых препаратов. Поткин В.И. и другие [31] синтезировали комплексы меди(II) с некоторыми азолсодержащими лигандами и изучили их биологическую активность. Показано, что комплекс состава [CuLCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, где L-амид дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты с концентрацией 0,125% полностью подавляет рост фитопатогенных грибов *Botrytis cinerea* и *Fusarium sp.* Авторами работы [32] синтезированы комплексы меди(II) с бис-тиосемикарбазоном ацетилацетона. С.В. Лапшин и В.Г. Алексеев [33] рН-метрическим методом исследовали процесс взаимодействия меди(II) с ампициллином (Ame), амоксициллином (Axp) и цефалексином (Cpx). Величины логарифмов констант образования комплексов состава CuL (lgβ) с указанными лигандами, соответственно, оказались следующими: lgβ(Amp)=5.1±0.1; lgβ(CuAxp)=4.2±0.2; lgβ(CuCpx)=3.99±0.04. Сведения о константах образований комплексов меди(II) с такими аминокислотами как глицин, метионин, цистеин, гистидин, а также с некоторыми азотистыми основаниями, нуклеозидами и нуклеотидами представлены в работе [34]. Л.А. Кочергина и Е.Л. Раткова [35] определили термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Cu<sup>2+</sup> с L-фенилаланином в водной среде. Ими установлено, что процессы образования комплексов меди(II) с указанным лигандом являются энергетически менее выгодными по сравнению с реакциями комплексообразования меди(II) с L-аланином. Спектрофотометрическим методом исследовали комплексообразование меди(II) с некоторыми пиразолсодержащими

лигандами в среде этанола [36], а в водно –изопропанольных растворах исследовано комплексообразование меди (II) с 1,1-диэтил-2-бензоилгидразином [37]. Взаимодействие ионов меди(II) с гидразидом изовалериановой кислотой в водной среде исследовано авторами [38]. Болотиным С. Н. и другими [39] изучен взаимодействие хлорида меди(II) с глицином,  $\alpha$ -аланином и серином. Методом УФ-спектроскопии исследован процесс образования хлоридных и нитратных комплексов меди(II) с диэтилсульфоксидом [40], а также с производными пространственно экранированных серосодержащих дифенилами [41]. В работах [42-47] изучены комплексы меди(II) с трипептидами, которые являются удобными моделями медиаторов, транспортных форм меди в живых организмах. Предполагается, что комплексообразующая способность меди(II) с трипептидами открывает возможность их использования в лечении некоторых заболеваний, например болезни Вильсона, которая характеризуется повышенным содержанием меди в организме человека [48]. Выявлены зависимости состава, структуры, констант устойчивости, кинетических параметров и механизмов реакций химического обмена комплексов меди (II) с трипептидами от природы лигандов [49], а в работе [50] методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии в видимой области исследован процесс взаимодействия ионов меди(II) с некоторыми  $\beta$ - лактамными антибиотиками (пенициллинами и цефалоспоринами). Авторам удалось разработать новые методики определения антибиотиков с использованием солей меди(II), определить константы образования и спектральные характеристики комплексов.

Зявкиной Ю.И. с коллегами [51] методами спектрофотометрии, рН- метрии, ЯМ релаксации и ЭПР с применением математического моделирования определены составы, константы образования и структурные характеристики комплексов меди(II) с L-гистидилглицилином в широком диапазоне рН (2-13), концентраций металла и лиганда на фоне 1 моль/л  $KNO_3$  при 298 К. Результаты исследований кристаллической и молекулярной структуры комплексных соединений меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами даны в



работе [52]. Работа [53] посвящена изучению влияния растворителя на устойчивость комплексов меди(II) с никотиномидом. Проведены рентгеноструктурные исследования ряда хлоридных комплексов меди(II) с 2-монозамещенными тетразолами и для комплекса состава  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}$ , где: L—2-третбутилтетразол установлена монодентатная координация лиганда через атом азота, находящегося в положении 4-гетероцикла [54]. При одночасовом кипячении стехиометрических количеств порошкообразной меди с салицилальдоксимом,  $\alpha$ -бензоиноксимом или глицином в избытке растворителя образуются с выходом 40-90% салицилальдоксимат,  $\alpha$ -бензоиноксимат и глицинат меди(II), состав и строение которых подтверждены методами элементного анализа, магнитных моментов, ИК и УФ- спектроскопии [55]. Сделано предположение о том, что введение в систему медь-аминокислота оксимов способствует эффективному переводу меди в окисленное состояние. Имеются сведения о синтезе координационных соединений меди(II), содержащих в своем составе новые лиганды ряда 2-тиоксо-тетрагиро-4Н-имидазол-4-онов [56], а работе [57] осуществили синтез новых комплексов меди(II) с 1,2-азольными лигандами и исследовали их биологическую активность. Установлено, что максимальной фунгицидной активностью в отношении фитопатогенных грибов *Botrytis cinerea* и *Fusarium* sp. обладает комплекс состава  $[\text{CuCl}_2]_n$ , где: L кислоты, которые полностью подавляет развитие грибов в концентрации 0,125%. Комплекс состава  $[\text{CuLBr}_2]$ , где: L-амид дихлоризотиазол-3-карбонов, при концентрации 5% к неоникотиноидному инсектициду Кербер ~в 2раз усиливает токсичность препарата в отношении личинок колорадского жука, что позволяет повысить эффективность действия инсектицида и снизить нормы его расхода. Известно, что соли меди раздражают слизистую желудочно-кишечного тракта человека, проявляя при этом кумулятивное действие [58]. Взаимодействие аминокислот с ионами металлов изменяет характер воздействия комплексов на организм. Например, комплексы никеля и меди проявляют низкую токсичность и входят в состав эффективного препарата против болезней цитрусовых и риса.

Авторами работы [59] на основании потенциометрического метода изучен процесс комплексообразования меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом. Показано, что при повышении температуры величины ступенчатых констант образования комплексов меди(II) суказанным лигандом уменьшаются, что свидетельствует об экзотермическом процессе комплексообразования. Аналогичные сведения представлены по изучению процесса комплексообразования меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом в нейтральной среде при ионной силе 0,1 мол/л  $\text{NaNO}_3$ . В интервале 273К-338К при этом установлено, что образуется четыре комплексных соединения [60]. Кроме того в работе [60] исследованы ИК-спектры поглощения комплексов. Показано, что полосы поглощения при 1482 и 1459  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебанию  $\nu_{(\text{C}=\text{N}+\text{C}-\text{C})}$  лиганда координационных соединений меди(II), которые проявляются со средней интенсивности при 1472-1460  $\text{см}^{-1}$ . Установлено, что в области 3580-3410  $\text{см}^{-1}$  в спектрах комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проявляется полоса поглощения  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  которая указывает на присутствие молекулы кристаллизационной воды. Показано, что в результате исследования ИК-спектров координационных соединений меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5, составов  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{CuL}_2]\cdot \text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  полоса поглощения в области 820-945, 1195-1185, 1285-1390, 1550-1510  $\text{см}^{-1}$  ответственно за  $\nu_{(\text{CH})}$ ,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ ,  $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$  и валентно –деформационные колебания кольца триазольных молекул лиганда сохраняются. В работе [61] проведена методика синтеза комплексных соединения Cu (II) с тиамидами и некоторыми производными пропанола-2. Показано, что при растворении 1,3,4-тиодиазольных, бензальтиосемикарбазонных, ацетилтиосеми-карбазидных и параамминобензол-сульфамидных комплексов меди(II) растворителях с высокой донорной способностью (ДМСО, ДМФА) молекулы растворителей легко замещая координированные молекулы воды, образуют соответствующие сольватные комплексы. Автором [62] осуществлен синтез и изучены комплексный соединения Cu(II) с N-ацетилтиомочевины. Установлено, что N-

ацетилтиомочевина координируются к Cu (II) в качестве монодентатного и бидентатного лиганда.

В [63] с использованием методом ЯМ-релаксации изучены процессы комплексообразования меди(II) с  $\alpha$ -амино- $\beta$ -оскипропионовой кислотой серином и химическим обменом лигандов установлен состав комплекса  $\text{Cu}(\text{Ser})_2$ . Показано зависимость скорости обмена координированных молекул серина от pH раствора. Изучены процесса комплексообразования меди (II) с гидразидами бензойной и изоникотиновой кислоты в водно-диметилформамидной среде [64]. Показано, что величины констант равновесий с увеличением концентрации диметилформамида уменьшаются. На устойчивость комплексных соединений влияет характер сольватации использованных лигандов. Ф.И. Лобановом, А.Д. Лазаревем и др. [65] изучены процессы комплексообразования 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 с меди(II) использованием методов математического моделирования в расплаве жирных кислот. Показано, что состав комплекса в присутствии органической фазы  $\text{ML}(\text{HL})_2$ , что подтвержден независимы эксперимента определении число сольватация. Авторы работ [66, 67] сообщили об исследовании комплексов меди (II) с дипептидами. С использованием методов ядерной магнитной релаксации определены константы равновесия реакций, состав комплексов, изучена кинетика реакций химического обмена лигандов в системах: медь (II) – глицилглицин, медь (II) – глицилглицин – аминокислота. Показано, что замещение комплекса происходит за счет пептидного атома азота процесс лигандного обмена, содержащих депротонированный анион глицилглицина. Установлена как трехдентатная координация дипептида в комплексном соединении  $[\text{Cu}(\text{GlyglyH}_{-1})(\text{Glygly})]^-$  и бидентатная – в комплексе состава  $[\text{Cu}(\text{GlyglyH}_{-1})(\text{Amac})]$  [68] В работе [69] определены константы устойчивости образующихся комплексов некоторых ионов металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) с лимонной кислотой. Установлено, что в кислой среде комплексы по степени устойчивости располагаются в следующем ряде металлов:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd}$ .

В.П.Васильевым и др. [70] с использованием калориметрического метода изучена термодинамика реакций образования смешаннолигандных комплексов глицинов этилендиаминтетраацетатов с некоторыми ионами металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  при температуре 298,15 К и ионной силе 1,5 ( $\text{KNO}_3$ ) в нейтральной среде. Установлено, что изменения энтропии менее отрицательны в реакциях образований комплексов  $\text{MEdtaGl}^{3-}$ , чем  $\text{MEdtaNH}_3^{2-}$ . В работе [71] изучены термодинамические характеристики смешаннолигандных комплексов  $\text{Cu(II)}$  сароматическими оксикислотами и  $\alpha$ -аминокислотами. Рассчитаны изменения энтальпии и энтропии для образования смешаннолигандных комплексов. В работе [72] потенциометрическим методом изучено комплексообразование и определены константы образования комплексов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Получены константы образования в интервале температур 25-80°C. Исследовано комплексообразование в водных растворах хлоридов магния и кальция, кобальта (II) и меди (II). Из данных кривых распределений кобальта (II) и меди (II) при 298 К и переменной ионной силе между водными растворами и трибутилфосфатом рассчитаны константы образования ионов  $\text{MeCl}_n^{2-n}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) в водных растворах хлоридов магния и кальция [73]. С использованием метода спектрофотометрии исследовано комплексообразование 2,6-лутидинома в бензоле, хлороформе, диметилформамиде и смеси бензола с ДМФА с ацетилацетонатом, бензоилацетонатом, дибензоил-метанатом меди [74]. Синтезированы комплексы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  с 2-аминонафталинсульфокислотой-5 ( $\text{HL}^1$ ), натриевой солью 1-аминонафталинсульфокислоты-8 ( $\text{NaL}^2$ ) и дикалиевой солью 2-аминонафталиндисульфокислоты ( $\text{K}_2\text{L}^3$ ) и изучена их термическая устойчивость [75]. Работа [76] посвящена синтезу и исследованию состава комплексов меди (II) с моноагриевой солью 2-аминонафталиндисульфокислоты-4,8 ( $\text{HL}^1$ ) и 1-амино-2-гидроксиафталинсульфокислотой-4 ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ). Синтезированы комплексы  $\text{Cu}^{\text{II}}$  с  $\text{HL}^1$  взятых в соотношениях металл : лиганд, равных 1:1 и 1:2, которые получены взаимодействием водных растворов солей меди (II). Совокупностью различных физико-химических методов изучено

комплексообразовании ионов меди(II) с  $H_2L^1$  в зависимости от мольного соотношения (1:1, 1:2). Показано, что образуются соединения состава:  $[CuHL^1Cl_2 \cdot (H_2O)_3]$ ,  $[Cu(HL^1)Cl_2]$ ,  $[CuHL^1Cl_2(H_2O)_3](NO_3)_2$ ,  $[Cu(HL^1)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ . Рассмотрено комплексообразование L- и DL-треонина с ионами меди (II) в водном растворе [77]. Исследован спектр ЭПР растворов, содержащих аминокислоты с ионом меди (II) с использованием метода анализа полной формы линии спектра и при различных рН соотношениях. Установлены геометрические изомеры комплекса состава  $[Cu(thrH_{-1})_2]^{2-}$ , образование по отношению к расположению атомов азота и кислорода в экваториальной плоскости; определены константы равновесия в реакции изомеризации. Приводятся сведения о синтезе комплексов меди (II) с 4-фенил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрогидрохинолинов [78], а в работе [79] проведены исследования процесса термического разложения комплексов двухвалентной меди с бензойной кислотой и её производными. Установлено, что комплексы разлагаются до свободной меди (кроме p-нитробензольных) с её последующим окислением до CuO. В.Ф.Мироновым, А.Н.Карасёвой [80] получены новые водорастворимые формы металлокомплексов катионами d-переходных металлов -  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  с пектиновыми полисахаридами. В работе [81] приводятся сведения по исследованию комплексообразования  $\alpha$ -кетоглутаровой кислотой с кобальтом (II), никелем (II) и медью (II) в водном растворе. Определены области существования комплексов и их стехиометрия в области значений рН. Рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов и константы диссоциации  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты. Значения  $\lg \beta$  при 20°C и  $\mu = 0,1$  ( $NaNO_3$ ) для комплексов составов  $CuHL^+$ ,  $CuL$  и  $CuL_2^{2-}$  оказались равными соответственно  $9,04 \pm 0,14$ ;  $7,6 \pm 0,23$  и  $11,50 \pm 0,25$  [82]. Синтезированы новые комплексы 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропана с нитратами меди (II), кобальта (II) и никеля (II) [83]. По данным ИК- спектроскопии и величине молярной электрической проводимости установлено, что оба нитрат-иона входят в состав внутренней сферы комплексов и являются бидентатными. С использованием

метода спектрофотометрии исследован процесс комплексообразование ионов меди (II) с лигандами, содержащими два пиразольных цикла, с одним, двумя или тремя донорными атомами кислорода, связанных между собой линкером [84]. Комплексные соединения меди (II) с азолсодержащими лигандами представляют значительный интерес с их антиоксидантной активностью [85-86]. С.А.Бычковой [87] установлено, что малеиновая кислота с медью (II) образует два комплекса состава  $\text{CuMal}$  и  $\text{CuMal}_2^{2-}$  в зависимости от соотношения исходных реагентов. Логарифмы константы их устойчивости оказались равными 3,80 и 6,13. Исследованы процессы комплексообразования меди (II) с пиридоксалем (HPal) и глюкозамином (Gl) с использованием метода рН-метрического титрования в среде физиологического раствора [88]. Описаны равновесия, которые установлены с помощью метода математического моделирования в системах  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gl} = 1:1$  и  $1:3$ ,  $\text{Cu}^{2+}:\text{HPal} = 1:1$ , а также  $\text{Cu}^{2+}:\text{HPal}:\text{Gl} = 1:1:1$  и  $1:1:3$ . А.И.Капустниковым, и И.П.Гореловым [89] с использованием капающего амальгамного электрода (к.а.э.) из амальгамы меди потенциометрическим методом изучено взаимодействие 1,3-диаминопропан- $\text{N},\text{N}^1$ -диантарной (ДПДЯК) и 2-окси-1,3-диаминопропан- $\text{N},\text{N}^1$ -диантарной (ОДПДЯК) кислота с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах. Изучены электрохимические свойства комплексов бис-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-метана и его 4,4<sup>1</sup>-дийодпроизводного с медью (II) в составе угольно-пастового электрода в водном растворе [90], потенциометрическим методом в водно-этанольных и водно-диоксановых растворах определили константы диссоциации диметиллиоксима ( $\text{DN}_2$ ) в водно-диоксановых растворах и 3-оксимино-2-амино-2-метилбутана ( $\text{AON}_3$ ) [91]. В этих же условиях исследован гидролиз меди (II), кобальта (II) и никеля (II), а также хелатообразование комплексов  $\text{DN}^-$  и  $\text{AON}_2$  с меди (II), кобальтом (II) и никелем (II). Показано огромный потенциал перспективности химически, модифицированных циклодекстринов, как комплексообразующих супра-молекулярных систем и рассмотрены их комплексы с различными ионами металлов, в том числе ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , которые чрезвычайно важны в научном и практическом аспектах, как хиральные селекторы и модели

ферментов [92]. В.И.Корнев и Н.В.Кеппель [93] спектрофотометрическим методом изучили комплексообразование нитрилотриуксусной кислоты в присутствии лимонной кислоты с медью (II). В работе [94] представлены сведения по исследованию процесса образования комплексов с полидентатными лигандами на основе 1,2,4-триазилин-5-тиона с Cr (III), Mn (III), Fe (III) и Co (III). Представлены результаты по разработке условий синтеза комплексных соединений с 2-меркаптобензимидазолом с некоторыми переходными металлами[95]. В результате проведенных исследований синтезированы комплексные соединения общих составов  $Me(L)_n$  и  $Me(HL)_mX_n$ , Me –  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $m = 1, 2$ ,  $n = 1, 2$ . Авторами работы [96] методом потенциометрии и спектрофотометрии исследованы комплексообразования меркаптобензоксазола, 4-пропил-2-тиоурацилом, метил-2-пиридилкетоноксима и других лигандов с медью (II).

### **1.3. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Практические аспекты использования координационных соединений из года в год возрастают и привлекают внимания ученых. Многие комплексные соединения могут проявлять биологическую активность и придавать стабилизирующую активность полимерам как композиционные материалы. Установлено, что комплексные соединения железа(II) с никотинамидом можно использовать при постгеморрагической анемии и железодефицитных анемиях различного происхождения, а двухвалентный комплекс железа(II) с аскорбиновой кислотой применяют при гипохромных анемиях [97].

Ионы переходных металлов играют важную роль в биологических процессах в организме человека [98, 99]. Например, ионы никеля (II), меди (II) и цинка (II) являются наиболее распространенными переходными металлами в организме человека. Они находятся в качестве структурных компонентов многих ферментов [100, 101]. Поэтому изучение координационной химии биологически

важных ионов металлов со смешанными лигандами является одним из последних достижений в области бионеорганической химии. Например, комплексы пиридина и его производных играют значительную роль во многих биологических системах в качестве компонента ряда витаминов, нуклеиновых кислот, ферментов и белков [102], образуя при этом смешаннолигандные соединения.

Исследований антимикробной активности указанных соединений с металлами переменной валентности в литературе очень мало, хотя комплексы, содержащие донорные атомы азота и серы, оказались потенциальными антибактериальными и грибковыми агентами [103], а также составляющими ряда витаминов и препаратов [104-106].

Авторами работы [107] изучены двухзамещенные комплексы рения(V) с 2-меркаптоимидазола и установлено, что они оказывают влияние, и ускоряют процесс окисления цистеина в цистин. Для этого комплекса максимальная каталитическая активность проявляет при концентрации 0,001% при pH=9,8. Показано, что с увеличением количества координированных молекул 2-меркаптоимидазола при окислении цистеина уменьшается каталитическая активность комплексов рения(V). Изучены строение и свойства комплексных соединений платины и характеризованы их противоопухолевая активность [108]. Высказаны предположения о механизмах действия комплексных соединений платины в широко применяемых для лечения противоопухолевых препаратах.

Исследованы свойства комплексного соединения состава  $[\text{ReOL}_2\text{F}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где: L- 1-метил-2-меркаптоимидазол. Установлено, что этот комплекс обладает высоким тиреостатическим свойством. По широте фармакологического действия превосходит некоординированный лиганд, который широко используют в медицинской практике [109]. Другие авторы [110] показывают, что координационное соединения состава  $[\text{ReOL}_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где: L- 1-метил-2-меркаптоимидазол обладает антитиреоидной и анаболической активностью, а комплекс рения (V) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}] -$



выраженными антиязвенными свойствами на слизистую оболочку желудка, т.е. проявляет высокое противоульцерогенное действие [111].

В работах [112, 113] приводятся сведения о сульфаникелевых комплексах, координационных соединениях меди(II) с тиодиазолом, тиодиазолинидолфениленом, которые придают светостабилизирующие действия полимерам и разлагают гидропероксидные группы по ионному механизму [113]. При этом, гидроксопероксидные группы без образования свободных радикалов превращаются в гидроксильные группы. Есть сведения о влиянии комплексов рения(V) с 1,2,4-триазолтиолом и 1-формил-3-тиосемикарбазидом на светостойкость диацетата целлюлозы [114, 115]. Исследования показали, что эти комплексы обладают высоким светостабилизирующим действием по отношению к диацетат целлюлозе. Установлено, что по сравнению с 1,2,4-триазолтиолом-5 его рениевые комплексы обладают необычным светостабилизирующим механизмом и обеспечивают увеличения механической прочности ( $\sigma_p$ ) полимера, но УФ в первые часы облучения приводит к её медленному уменьшению. Так, расчет энергии активации показал, что эффект светостабилизации увеличивается с ростом процентного содержания комплексов рения(V) с вышеуказанным лигандом в составе полимера (ДАЦ). Эффект увеличения прочности с увеличением времени УФ облучения в системе комплексов рений(V)-ДАЦ, объясняется прочностью полимера с образованием новых химических связей. Установлено, что для ряда комплексов с увеличением числа координированных лигандов возрастает светостабилизирующая активность.

Светостабилизирующая активность комплексов рения(V) в отношении ДАЦ была исследована не только в условиях фотостарения, но и при фотомеханической деструкции [116]. С увеличением концентрации комплексов скорость фотодеструкции диацетат целлюлозы уменьшается. Установлено, что логарифм долговечности от напряжения проявляется на двух линейных участках. На участке  $\sigma > \sigma_{гр}$  влияние облучения на разрушение образцов в основном протекает по термофлуктуационному механизму. Показано, что

светостабилизирующий механизм полимеров в условиях фотомеханической деструкции достигается в основном за счет экранирующего и дезактивирующего механизма действия комплексов рения(V) в зависимости от дентатности координированных лигандов.

Исследовано влияние природы координируемого лиганда на эффективность фотодеструкции дикетонатных полиметилметакрилата комплексов европия (III) [117]. Показано, что европий с рядом однотипных  $\beta$  – дикетонов и усилением акцепторных свойств их заместителей, донорных свойств нейтральных молекул, фотореакционная способность комплексов уменьшается, что объяснено увеличением степени сопряжения металлоцикла. Установлено, что при использовании в качестве добавки в составе ДАЦ 0,001% 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5, его радиационная стойкость увеличивается в 1,2 раза, а при введении 3 % добавки вышеуказанного соединения - 1,4 раза [118].

Изучено влияние комплекса состава  $[\text{ReO}(\text{Tthiol})_2\text{Cl}_2(\text{OH})]$  на состав ДАЦ [119]. Показано, что в интервале концентрации от 0,01 до 1 % комплекс приводит к существенному изменению кинетической картины фотодеструкции. При первых 4-7 часах облучения наблюдается увеличение механической прочности стабилизированной ДАЦ. Дальнейшее воздействие УФ облучения приводит к медленному уменьшению прочности. Изучено влияние двух— и четырехзамещенных оксохлоро-N,N'-этилентиомочевинных комплексов рения(V) на электризуемость диацетат целлюлозы [120]. Авторами установлено, что при сравнении двух и четырехзамещенного комплекса с увеличением количества координируемых молекул N,N'-этилентиомочевины наблюдается уменьшение антистатической активности не только начальной заряжаемости ДАЦ, но и ускоряется процесс спада величины статического заряда на его поверхности. Сравнение антистатических свойств комплексов рения(V) с N,N'-этилентиомочевинной с антистатическими свойствами лиганда, показывает, что комплексы обладают большей способностью снижаение электрозуемости ДАЦ.

Установлено, что изменение разрывной прочности диацетат целлюлозных пленок не зависит от концентрации комплексов состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где: L- N,N'- этилентиомочевина. Показано, что исходная разрывная прочность диацетатцеллюлозных пленок, как при введении двухзамещенного, так и четырехзамещенного комплексов в пределах концентрации 0,001- 5,000 % изменяется незначительно. Показано влияние 1-этил-2-меркаптоимидазола и комплексов рения(V) на свето-и радиационную стойкость диацетатцеллюлозы [121]. Установлено, что немодифицированная диацетатцеллюлоза при облучении УФ светом в течение 30 часов снижает свою механическую прочность от 10,2 кг/мм<sup>2</sup> до 1,1 кг/мм<sup>2</sup>, т. е. в 9,3 раза. При введении в состав диацетатцеллюлозы 1-этил-2-меркаптоимидазола в интервале концентрации 0,001-1,000 % от массы полимера практически не влияет на ее начальную разрывную прочность, но при этом наблюдается эффект светостабилизации полимера. Показано, что с увеличением 1-этил-2-меркаптоимидазола в составе комплексо до 1 % стабилизационный эффект диацетат целлюлозы увеличивается в 5,3 раза.

Анализ литературных данных показал следующее:

1. В литературе имеются отдельные сведения о комплексных соединениях некоторых металлов с производными пиразола, данные об использовании пиразолсодержащих комплексов в различных целях, указанных выше. Сведений о синтезе NO- содержащих комплексах меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в литературе нет.
2. О практическом использовании комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в качестве добавок к полимерно-композиционным материалам данные не найдены.
3. Не изученными остаются процессы комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметипиразолин-5-тионом в широком интервале концентрации HCl (от 0,1 до 7 моль/л), а также влияние температурного фактора на величины констант

устойчивости комплексов Cu(II) и термодинамические характеристики ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) существующих равновесий в системе.

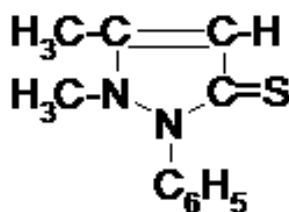
Исходя из вышеизложенного, поиск путей синтеза новых координационных соединений Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, изучение полученных координационных соединений различными физико-химическими методами, установление влияния температуры и концентрации HCl на устойчивость образующихся комплексных частиц в растворе, определение  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакций образования комплексов меди(II), а также поиск новых практических аспектов применения исследованных комплексов являются актуальными задачами и имеют, как теоретическую, так и практическую значимость.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

Для проведения исследований в качестве исходных веществ использовали:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , которые были синтезированы по методике [122], а также  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а». Медь определяли атомно-абсорбционным методом на приборе сА-2 или весовым методом [123] в виде  $\text{CuS}$ . Ионы брома и хлора были определены весовым методом в виде  $\text{Ag}\Gamma\downarrow$ . Азот, водород, углерод и серу определяли на приборе «VarioMICROCube». Используемые в работе  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имели марку «ч.д.а». В качестве исходного органического лиганда был использован 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион:



ИК спектры синтезированных комплексов снимали на приборе IRAffinity-1 в виде таблеток с  $\text{KBr}$  в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Термическое разложение синтезированных комплексов регистрировали на дериватографе марки Q-1500 D системы Паулик – Паулик – Эрдей, при скорости подъема температуры  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{минуту}$ . Молярную электрическую проводимость водных и диметилформамидных растворах комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом измеряли на приборе HANA «HJ 8733 Conductivimeter» и кондуктометре «ЭКСПЕРТ-002».

Потенциометрическое титрование проводили на кампараторе напряжения Р-3003. Равновесную концентрацию 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона рассчитывали по уравнению:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1.93837 \cdot 10^{-4} T} + \lg C_L^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}} \quad (1),$$

где:  $E_{исх}$ -исходный равновесный потенциал системы в отсутствии меди(II) ;  $E_t$ - равновесный потенциал системы в каждой точке титрования;  $C_L^{исх}$ -исходная аналитическая концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона;  $\frac{V_{исх}}{V_{общ}}$  - отношение исходного объема системы к общему;  $T$ - температура проведения опыта в К.

Функцию образования рассчитывали после определения равновесной концентрации лиганда в каждой точке титрования по формуле:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Cu(II)}} \quad (2),$$

где:  $C_L$ - концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в каждой точке титрования;  $[L]$ - равновесная концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в каждой точке титрования;  $C_{Cu(II)}$ -концентрация меди(II) в каждой точки титрования.

Все расчеты по определению функции образования, равновесной концентрации лиганда, уточнение констант устойчивости комплексов, термодинамических функций, мольных долей проводились на компьютере Pentium-4 на языке программирования «Excel», «BorlandDelphi», в операционной системе «Windowsseven».

С целью получения пленок из полимера (ДАЦ) готовили диметилформамидные растворы диацетатацеллюлозы, содержащие различные количества синтезированных комплексов в качестве добавок и фильтровали через фильтр Шотта. Определенный объем раствора размещали в стеклянной кювете, расположенной на горизонтальной поверхности весов ВЛТ- 1, специально модернизированных для этих целей. Затем, раствор медленно выпарили при температуре 25 °С. После удаления растворителя пленки из диацетата целлюлозы высушивали в вакуумном шкафу при 25 °С. Для механического испытания изготавливали образец с использованием фигурного ножа, обеспечивающего следующие геометрические размеры: длина образца  $l=20$  мм, ширина  $d=2$  мм. В

качестве источника света использовали лампу БУВ- 30, излучение которой составляло длину волны 254 нм ( $J=0.040$  кал/см<sup>2</sup>) 18 %. Для механических испытаний использовали разрывную машину. Разрывную прочность образцов определяли по формуле:

$$\sigma_p = \frac{KП}{mm^2} = \frac{hp}{s} (1 + \varepsilon) \quad (3).$$

## **2.2. МЕТОДИКА СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ**

**Синтез  $[CuL_2Cl_2]$ .** В 8 мл 6моль/л HCl растворяли 2,40 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. К полученному раствору постепенно добавляли 1,26г дигидрата хлорида меди(II) ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ). После 10 ч перемешивания реакционной смеси образуется осадок желтого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 15 мл 6моль/л HCl, ацетоном (45 мл), эфиром (45 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 80% от теоретического.

Найдено %: Cu – 12,57; Cl – 12,48; N – 9,12; H – 3,57; C – 47,84; S – 11,79.

Для  $[CuL_2Cl_2]$  вычислено, %: Cu – 11,79; Cl – 13,08; N – 10,32; H – 4,41;

C – 48,62; S – 11,79.

**Синтез  $[CuL_2Cl_2(H_2O)_2]$ .** 2,98 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона растворили в 10 мл 6моль/л HCl. К полученному раствору постепенно добавляли 0,52г дигидрата хлорида меди(II). После перемешивания реакционной смеси образуется осадок салатого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 15 мл 6моль/л HCl, ацетоном (45 мл), эфиром (45 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 60%.

Найдено %: Cu-10,29; Cl-13,02; N-10,01; H-4,31; C-46,12; S-11,05.

Для  $[CuL_2Cl_2(H_2O)_2]$  вычислено, %: Cu – 11,05; Cl – 12,27; N – 9,68;

H – 4,15; C – 45,60; S – 11,00.

**Синтез  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .** 2,98 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона растворяли в 10 мл 6моль/л HCl. К полученному раствору постепенно добавляли 0,25г дигидрата хлорида меди(II). После 48 ч перемешивания реакционной смеси образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 6моль/л HCl, диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH до постоянной массы. Выход основного продукта составил 73% .

Найдено %: Cu – 8,48; Cl – 10,01; N – 10,37; H – 4,78; C – 50,10; S – 12,49.

Для  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 8,17; Cl – 9,07; N – 10,72;  
H – 4,59; C – 50,57; S – 12,26.

**Синтез  $[\text{CuLCl}_2\text{H}_2\text{O}]$ .** 0,25г дигидрата хлорида меди(II) ( $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 15 мл ацетона. К полученному раствору постепенно добавляли 0,595г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси образуется осадок зеленоватого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH до постоянной массы. Выход комплекса 75%.

Найдено %: Cu – 19,20; Cl – 23,00; N – 8,29; H – 3,25; C – 38,94;  
S – 9,45.

Для синтез  $[\text{CuLCl}_2\text{H}_2\text{O}]$  вычислено, %: Cu – 18,89; Cl – 20,93; N – 8,26;  
H – 3,26; C – 39,2; S – 10,01.

**Синтез  $[\text{CuL}_3\text{Cl}]\text{Cl}$**  0,25г  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 15 мл ацетон. К полученному раствору постепенно добавляли 1,49г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH до постоянной массы. Выход комплекса 77% .

Найдено %: Cu – 8,21; Cl – 10,02; N – 12,00; H – 4,93; C – 53,36;



S – 13,01

Для  $[\text{CuL}_3\text{Cl}]\text{Cl}$  вычислено, %: Cu – 8,57; Cl – 9,50; N – 11,23;  
H – 4,82; C – 53,01; S – 12,84.

**Синтез  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$ .** 1,82г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона растворяли в 20 мл 5моль/л HBr. К полученному раствору постепенно добавляли 1.24г тетрагидрата бромид меди(II). После перемешивания реакцию смесь оставляли на 10 дней, в результате чего образовались мелкие кристаллы темно-зелёного цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 5 моль/л HBr (15 мл), эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 50%

Найдено %: Cu – 10,51; Br – 25.31; N – 9.87; H – 3.78; C – 41.76;  
S – 10.12.

Для  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$  вычислено, %: Cu – 10.12; Cl – 23.31; N – 9.86;  
H – 3.78; C – 41.76; S – 10.05.

**Синтез  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** 2,27 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион растворяли в 10 мл HBr (5моль/л). К полученному раствору постепенно добавляли 0,62г тетрагидрата бромид меди(II) ( $\text{CuBr}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). После перемешивания реакционной смеси образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 5моль/л HBr, диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 61%.

Найдено %: Cu – 8.71; Br – 25.01; N – 8.46; H – 4.13; C – 41.5; S – 10.01

Для  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 9.58; Br – 23.95; N – 8.38;  
H – 3.89; C – 39.5; S – 9.58.

**Синтез  $[\text{CuL}_3\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ .** 0,31г тетрагидрата бромид меди(II) растворяли в 10 мл 6моль/л HBr. К полученному раствору постепенно добавляли 2,27 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Образовавшийся осадок белого

цвета отделяли от раствора фильтрованием и промывали 6моль/л HBr (15 мл) эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход составил 50%.

Найдено %: Cu – 7.11; Br – 19.5; N – 9.51; H – 4.46; C – 46.05; S – 10.04.

Для  $[\text{CuL}_3\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 7.33; Br – 18.35;

N – 9.64; H – 4.59; C – 45.41; S – 11.01.

**Синтез  $[\text{CuL}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$**  1.29г тетрагидрата нитрата меди(II) ( $\text{Cu}(\text{NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 10мл  $\text{HNO}_3$  (0.1моль/л). К полученному раствору постепенно добавляли 2,17 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси, которую оставляли на 10 дней, образуются мелкие кристаллы зеленого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 0,1моль/л  $\text{HNO}_3$ , диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход продукта составил 50%.

Найдено %: Cu – 15,48; N – 14.12; H – 3.89; C – 45.05; S – 11.40.

Для  $[\text{CuL}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  вычислено, %: Cu – 15,61; N – 13.65; H – 3,41;

C – 32,19; S – 7,81.

**Синтез  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$**  0,322г тетрагидрата нитрата меди(II) ( $\text{Cu}(\text{NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 10мл  $\text{HNO}_3$  (0.1моль/л). К полученному раствору постепенно добавляли 1,356 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 0,1моль/л  $\text{HNO}_3$ , диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход полученного комплекса составил 71%.

Найдено %: Cu – 9.51; N – 13.41; H – 4.03; C – 48.45; S – 11.01.

Для  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 10,42; N – 13.66;

H – 4.48; C – 42,90; S – 10,42.

**Синтез  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$**  0,322г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 10мл  $\text{HNO}_3$  (0.1моль/л). К полученному раствору постепенно добавляли 1,356 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси, образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 0,1моль/л  $\text{HNO}_3$ , диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым  $\text{KOH}$  до постоянной массы. Выход комплекса составил 63%.

Найдено %: Cu – 7.56; N – 13.21; H – 4.84; C – 46.75; S – 12.01.

Для  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  вычислено, %: Cu – 7.85; N – 13.69; H – 4.55; C – 48,41; S – 11.49.

**Синтез  $[\text{CuLSCNClH}_2\text{O}]$**  0,718г  $\text{KSCN}$  растворяли в 10 мл 6моль/л  $\text{HCl}$ . При интенсивном перемешивании добавляли 1,26 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К полученному раствору постепенно добавили 1,51г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После повторного перемешивания реакционной смеси образуется осадок коричневого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 6моль/л  $\text{HCl}$ , диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым  $\text{KOH}$  до постоянной массы. Выход продукта составил 75%.

Найдено %: Cu – 16.61; Cl – 18.93; N – 10.43; H – 3.19; C – 32.13; S – 7.86.

Для  $[\text{CuLSCNClH}_2\text{O}]$  вычислено, %: Cu – 16.82; Cl – 17.88; N – 11,06; H – 3.68; C – 37.94; S – 16,86.

**Синтез  $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]$**  0,633г дигидрат хлорида меди(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 8 мл 6моль/л  $\text{HCl}$  и при интенсивном смешивании добавляли 0,718г роданида калия. К полученному раствору постепенно добавляли 1,51г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После смешивания реакционной смеси образуется осадок черного цвета, который отделяли фильтрованием и промывали в 6моль/л  $\text{HCl}$ , диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-

эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход уомплекса составил 75%.

Найдено %: Cu – 11.01; N – 14.01; H – 4.36; C – 48.12; S – 22.26

Для  $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]$  вычислено, %: Cu – 10.88; N – 14,28; H – 4.08;

C – 48.92; S – 21,78.

**Синтез  $[\text{CuL}(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}]$** . 0,633г дигидрат хлорида меди(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 5 мл 6моль/л HCl интенсивно перемешивалии добавляли 1,473г роданида калия KSCN. К полученному раствору постепенно добавляли 1,51г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион. После перемешивания реакционной смеси образуется осадок коричневого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали в 6моль/л HCl, диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплексасоставил 75%.

Найдено %: Cu – 16.25; N – 15.12; H – 3.19; C – 41.01; S – 25.26.

Для  $[\text{CuL}(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}]$  вычислено, %: Cu – 15,92; N – 13,98; H – 3.48;

C – 38,81; S – 23,88.

**Синтез  $[\text{CuLSCNBrH}_2\text{O}]$**  1,24г тригидрат бромиди меди(II) ( $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 3 мл 5моль/л HBr. После интенсивного перемешивания добавляли 0,433г роданид калия KSCN. К полученному раствору постепенно добавляли 0.91г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси образуется осадок кирпичного цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали 5 моль/л HBr, диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 75%.

Найдено %: Cu – 13.25; Br – 17,56; N – 8.62; H – 2.44; C – 29.44;

S – 13.42.

Для  $[\text{CuLSCNBrH}_2\text{O}]$  вычислено, %: Cu – 15,09; Br – 18,86; N – 9,90;

H – 3,30; C – 33,96; S – 15,09.

**Синтез  $[\text{CuLSO}_4\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$**  0.718 г  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 5 мл 4моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К полученному раствору постепенно добавляли 1.27г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционную смесь оставляли на 12 дней. Образовавшийся мелкий кристаллический осадок синего цвета отделяли от раствора фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 55%.

Найдено, %: Cu – 15,89; N – 7,41; H – 3,75; C – 34,2; S – 15,13.

Для  $[\text{CuLSO}_4\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 16; N – 7,0; H – 4,00;  
C – 33,0; S – 16,00.

**Синтези  $[\text{CuL}_2\text{SO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$**  0.780 г  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 1 мл 4моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К полученному раствору постепенно добавляли 1.275г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси, образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 65%.

Найдено %: Cu – 11.01; N – 9.56; H – 4.61; C – 42.40; S – 16.13

Для  $[\text{CuL}_2\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 10.93; N – 9.55; H – 4.44;  
C – 43.7; S – 16.37.

**Синтез  $[\text{CuL}_3\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$**  0,39 г  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 1 мл 4моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К полученному раствору постепенно добавляли 1.78г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. После перемешивания реакционной смеси, образуется осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход основного продукта 78%.

Найдено %: Cu – 7,92; N – 10.39; H – 4.61; C – 48.40; S – 15.52

Для  $[\text{CuL}_3\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Cu – 7.92; N – 10.39; H – 4.95;  
C – 49.01; S – 15.84.

**Синтез  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2\text{NO}]$ .** 0,5 г синтезированного комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  после измельчения поместили в чашку Петри и в течение 8 часов пропускали газообразный NO по методике, описанной в работе [124], цвет комплекса от слабо—желтого переходил на кирпичный. Полученный комплекс кирпичного цвета промывали диэтиловым эфиром (25 мл), ацетоном (25 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до

постоянной массы. Выход комплекса составил 55%.

Найдено %: Cu – 12.6; Cl – 12.51; N – 11.82; H – 3.77; C – 44.84;  
S – 10.24.

Для  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2\text{NO}]$  вычислено, %: Cu – 11,16; Cl – 12,39; N – 9,77;  
H – 4,18; C – 46,07; S – 11,16.

**ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРО-1-  
ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОННОГО  
КОМПЛЕКСА МЕДИ(II).**

**3.1. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ  
ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

С применением кондуктометрического метода можно получить информацию о распределении лигандов ионного характера между внешней и внутренней сферой комплексных соединений. Одним из существенных условий применения данных по измерению молярной электропроводности комплексов является то, что они с используемым растворителем не должны химически взаимодействовать. Надо отметить, что донорная способность растворителя должна быть ниже, чем донорная способность лиганда, координированного уже к центральному атому. Факторы, которые влияют на величину молярной электропроводности координационного соединения – это природа центрального иона и лиганда, строение комплекса, координационная емкость лиганда и др.

В работе [125] приводятся значения молярной электрической проводимости для электролитов разных типов в различных растворителях. В наших кондуктометрических исследованиях в качестве растворителей были выбраны диметилформамид и вода. В таблицах 1 и 2 приведены экспериментальные результаты по молярной электрической проводимости синтезированных комплексов в зависимости от температуры.

Таблица 1. Величины молярной электрической проводимости растворов хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л в ДМФА

№	Соединение	$\mu, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^2 \cdot \text{ моль}^{-1}, t^{\circ}\text{C}$						
		20	25	30	35	40	45	50
1	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$	112,7	117,3	123,4	130,8	136,7	144,1	150,2
2	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot$	106,4	109,3	113,8	118,4	123,4	129,4	134,1
3	$[\text{CuL}_3\text{Cl}_2 \text{ H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	75,3	79,8	82,2	88,4	95,7	102,5	109,4
4	$[\text{CuLCl}_2\text{H}_2\text{O}]$	31,40	34,12	37,60	40,80	43,14	46,18	49,11
5	$[\text{CuL}_3\text{Cl}] \text{ Cl}$	78,30	82,80	85,70	89,60	93,6	97,40	104,5

6	[CuL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	113,1	118,7	127,4	135,8	143,2	149,1	158,3
7	[CuL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	107,9	109,8	115,9	120,7	125,6	132,5	138,4
8	[CuL <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	77,10	80,30	84,10	90,4	98,3	106,5	112,1
9	[CuL(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	26,31	28,17	29,85	31,52	32,36	34,71	35,37
10	[CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	75,25	78,71	81,57	85,82	90,39	95,42	98,48
11	[CuL <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	60,34	65,21	69,16	74,19	78,83	82,43	86,11
12	[CuLSCNCl H <sub>2</sub> O]	43,13	46,60	49,63	54,71	58,35	62,45	66,35
13	[CuL <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]	41,6	44,7	49,8	53,2	56,3	59,4	61,10
14	[CuL(SCN) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	34,70	38,90	42,30	46,12	49,45	51,30	54,09

Таблица 2. Величины молярной электрической проводимости растворов хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л в воде

	Соединения	$\mu$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup> , t <sup>0</sup> C						
		20	25	30	35	40	45	50
1	[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	59,6	63,1	67,5	71,4	76,3	79,0	84,0
2	[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·	18,4	27,8	30	32,4	35,5	37	39,4
3	[CuL <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	48,4	53,5	58,1	62,5	64,2	66,3	68,0
4	[CuLCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	12,6	13,9	16,3	17,5	19,1	21,1	23,0
5	[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	16,2	18,0	21,3	23,8	25,2	26,4	28,0
6	[CuL <sub>3</sub> Cl] Cl	7,8	8,4,0	10,5	11,4	13,8	15,2	16,7
7	[CuL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	67,7	72,0	77,4	79,5	83,2	85,4	89,0
8	[CuL <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	6,5	10,9	13,3	5,4	16,5	18,2	19,7
9	[CuL <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	45,0	48,0	53,0	57,0	64,0	68,6	73,2
10	[CuL(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	38,0	42,3	45,1	47,6	51,3	55	58
11	[CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	9,5	10,5	12,0	13,2	14,7	16,0	17,6
12	[CuL <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	11,0	12,3	13,0	14,2	15,1	16,2	17,2

Данные таблицы 1 показывают, что хлоро- и бром-1-фенил-2,3-диетилпиразолин-5-тионные комплексы меди(II) состава [CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и [CuL<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] в среде ДМФА в интервале 20-50<sup>0</sup>C имеют значения молярной электрической проводимости, которые изменяются от 112,7 до 150,2 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> для хлоридного комплекса, а для бромидного от 113,1 до 158,3 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>, соответственно. Эти экспериментальные данные показывают, что вышеуказанные комплексы относятся к электролитам 1:2. Сравнение данных таблиц 1 и 2 для вышеуказанных комплексов показывает, они являются соединениями



электролитного типа. Однако, величины  $\mu$  для некоторых комплексов в нейтральной среде имеют меньшее значение, чем в ДМФА. Например, для диметилформамидных растворов состава комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  значение молярной электрической проводимости при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $112,7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , а аналогичные бромидные комплексы, которые имеют состав  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$  при той же температуре имеют значение равное  $113,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ . Сопоставление данных для растворов показывает превосходство водных растворов состава комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  перед диметилформамидными. Если хлоридной комплекс имеет значение  $\mu$  при  $20^\circ\text{C}$   $59,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , то для аналогичного бромидного состава комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$  при той же температуре имеет значение равное  $67,7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ . Можно предположить, что в момент растворения в ДМФА происходит замещение ацидолигандов на молекулы ДМФА с образованием сольватных комплексов по реакции:



На основании полученных данных построены графики зависимости  $\lg \mu$  от  $1/T$  для диметилформамидных и водных растворов хлоридных и бромидных комплексов, которые приведены на рисунке 1.

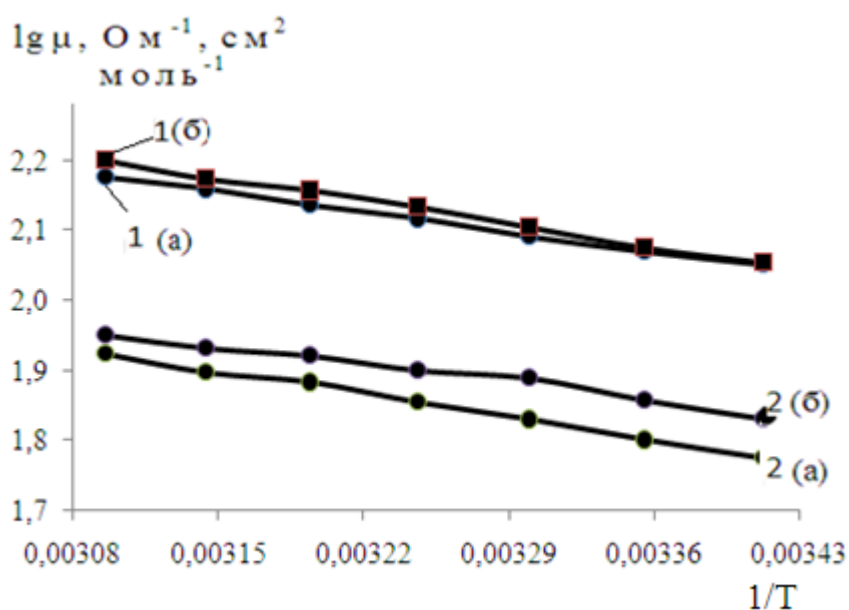


Рисунок 1. Зависимость логарифма молярной электрической проводимости от обратной температуры. Диметилформамидные растворы комплексов состава:

1(a)-  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ ; 2(a)-  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$  и водные  
растворы: 1(б)-  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ ; 2(б)- $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$ .

На основе этих зависимостей рассмотрены корреляционные зависимости значений молярной электрической проводимости для диметилформамидных комплексов состава  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]$ , которые не превосходят значения  $\mu$  для водных растворов и имеют прямолинейный характер (рис 2).

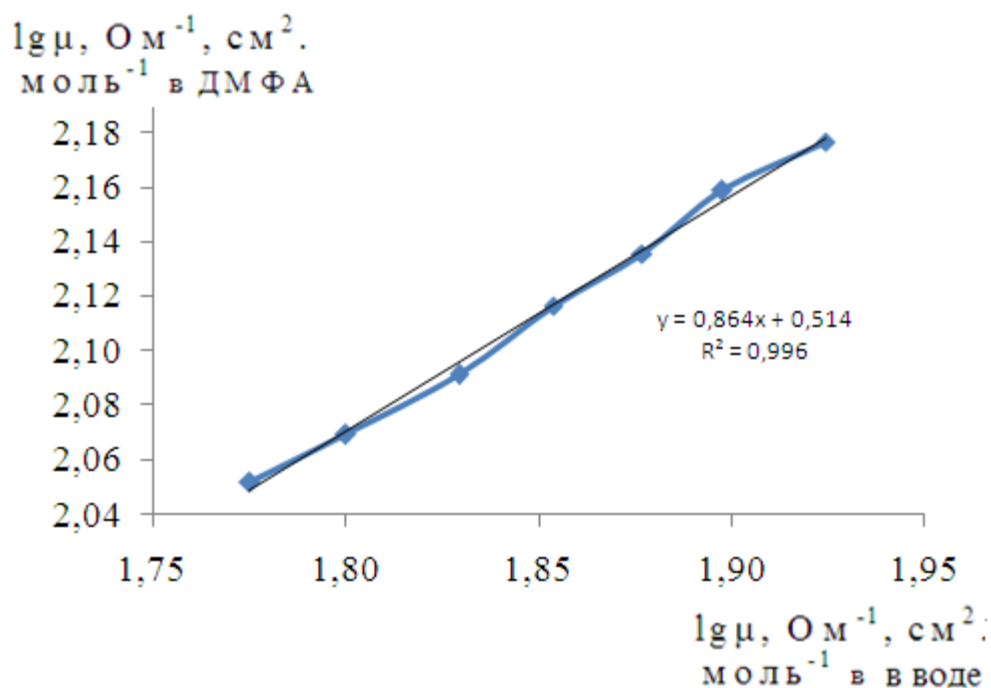


Рисунок 2. Корреляционная зависимость молярной электрической проводимости для диметилформамидных и водных растворов комплексасостава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ .

Из данных молярной электрической проводимости видно, что независимо от замены хлоридных ионов на бромидные, отмечено уменьшение значения  $\mu$  в зависимости от температуры опыта. Этот факт, по нашему мнению, вероятно, связано с тем, что бромидные ионы по подвижност превосходят хлоридные.

Данные таблицы 1 показывают, что для нитрато-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) состава:  $[\text{CuL}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ ;  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ , полученные в среде 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$  при

293К значения  $\mu$  соответствуют для соединений неэлектролитного типа, а увеличение температуры приводит к возрастанию их электрической проводимости, и они ведут себя как электролиты типа 1:1. На рисунке 3 приведен график зависимости молярности электрической проводимости ( $\mu$ ) от обратной температуры для нитрато-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II).

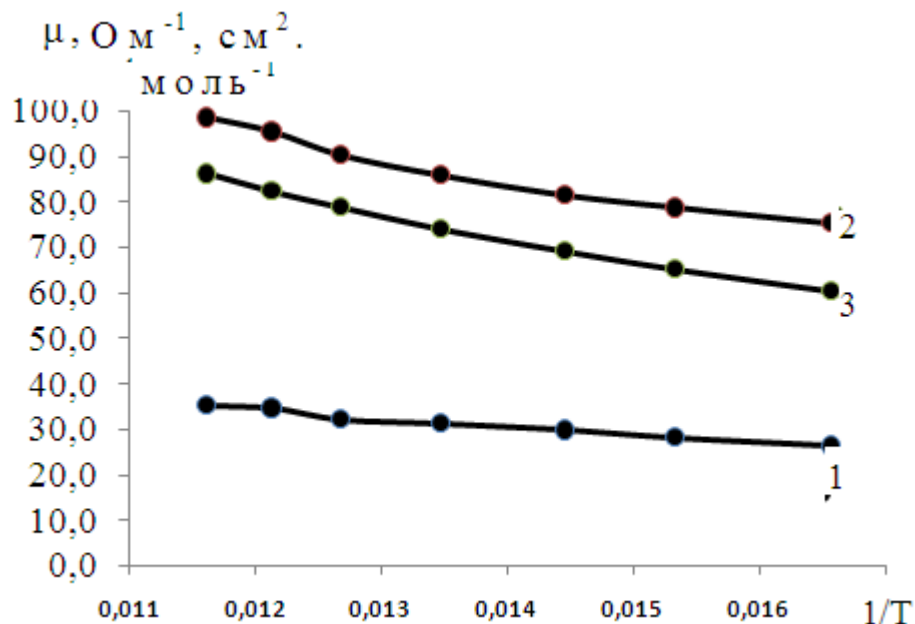


Рисунок 3. Зависимость логарифма молярности электрической проводимости от обратной температуры для комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом состава: 1-[CuL(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], 2[CuL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и 3-[CuL<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] в среде ДМФА

Можно заключить, что в момент растворения в ДМФА происходит замещение ацидолиганда за счет высокой донорной способности ДМФА согласно следующей реакции:



Изучение молярной электрической проводимости в зависимости от температуры позволило определить энергию активации, которая рассчитана по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg \mu$  от  $1/T$  (рис. 4.)

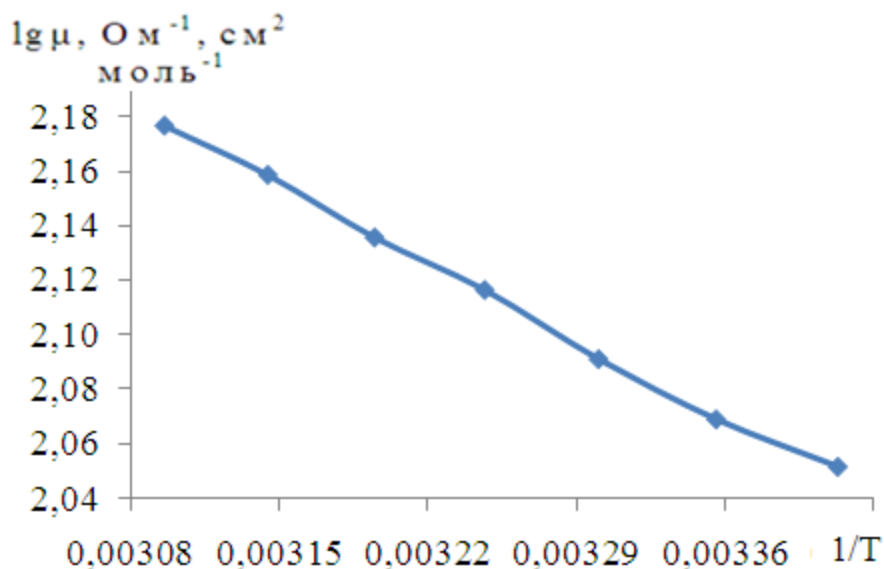


Рисунок 4. Зависимость логарифма молярности электрической проводимости от обратной температуры для комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом состава: 1-[CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в среде ДМФА.

По значению тангенса угла наклона были определены величины энергии активации некоторых синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде ДМФА, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения энергии активации комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

№	Состав соединения	E <sub>акт</sub> , кДж/моль
1	[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	5,806
2	[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,903
3	[CuL <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	8,425
4	[CuLCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	12,058
5	[CuL <sub>3</sub> Cl] Cl	8,111
6	[CuL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	7,014
7	[CuL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2,534
8	[CuL <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O	5,902
9	[CuL(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	9,914
10	[CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	6,525
11	[CuL <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	11,266
12	[CuLSCNCl H <sub>2</sub> O]	11,231
13	[CuL <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]	10,432
14	[CuL(SCN) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	16,583

Данные таблицы 3 показывают, что значения энергии активации для хлоридных комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  меньше, чем для аналогичных бромидных координационных соединений. Установлено, что с увеличением молярной электрической проводимости координация молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону меди(II) в хлоридных комплексах  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ;  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot$  приводит к увеличению энергии активации от 3,903 до 8,425 кДж/моль. Такая же закономерность наблюдается для аналогичных бромидных комплексов. Сравнение данных для роданидных комплексов показало, что при увеличении количества роданидного ацидолиганда, энергия активации увеличивается.

Нами, также, изучено влияние концентрации растворов комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом на молярную электрическую проводимость (табл. 4).

**Таблица 4. Концентрационная зависимость значений молярной электрической проводимости водных растворов комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом**

№	Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
		0,01	0,006	0,0036	0,0022	0,0013
1	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$	29,3	29,46	29,58	30,00	30,80
2	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot$	35,9	37,16	37,94	39,89	43,83
3	$[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	67,7	70,00	74,45	81,00	84,80
4	$[\text{CuLCl}_2\text{H}_2\text{O}]$	51,9	52,83	56,10	60,18	69,44
5	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,2	21,18	21,85	22,54	23,69
6	$[\text{CuL}_3\text{Cl}] \text{Cl}$	35,8	37,17	37,95	39,87	43,84
7	$[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$	67,6	70,01	74,45	81,01	84,78
8	$[\text{CuL}_3\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	55,3	59,00	60,84	64,68	66,43
10	$[\text{CuL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44,5	47,50	51,94	58,24	61,65
11	$[\text{CuL}(\text{NO}_3)_2 \text{H}_2\text{O}]$	11,5	11,91	12,52	13,24	15,00
12	$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,5	13,90	14,22	14,81	15,00

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице видно, что с уменьшением концентрации раствора комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-

диметилпиразолин-5-тионом значения молярной электрической проводимости закономерно увеличиваются.

### 3.2. ИК-спектроскопическое исследование синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Среди серосодержащих производных пиразолона особое место занимает 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, имеющий в своем составе три потенциальных донорных атома: один атом серы и два азота. В этой связи, важным является установление способа координации этого лиганда к ионам меди(II). Для решения этой задачи нами были исследованы ИК-спектры некоординированного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, поскольку это соединение в твёрдом состоянии может находиться в виде двух таутомерных форм, тионной и тиольной.

На рисунке 5 представлены ИК-спектры некоординированного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и синтезированных комплексов меди(II) с ним в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$ .

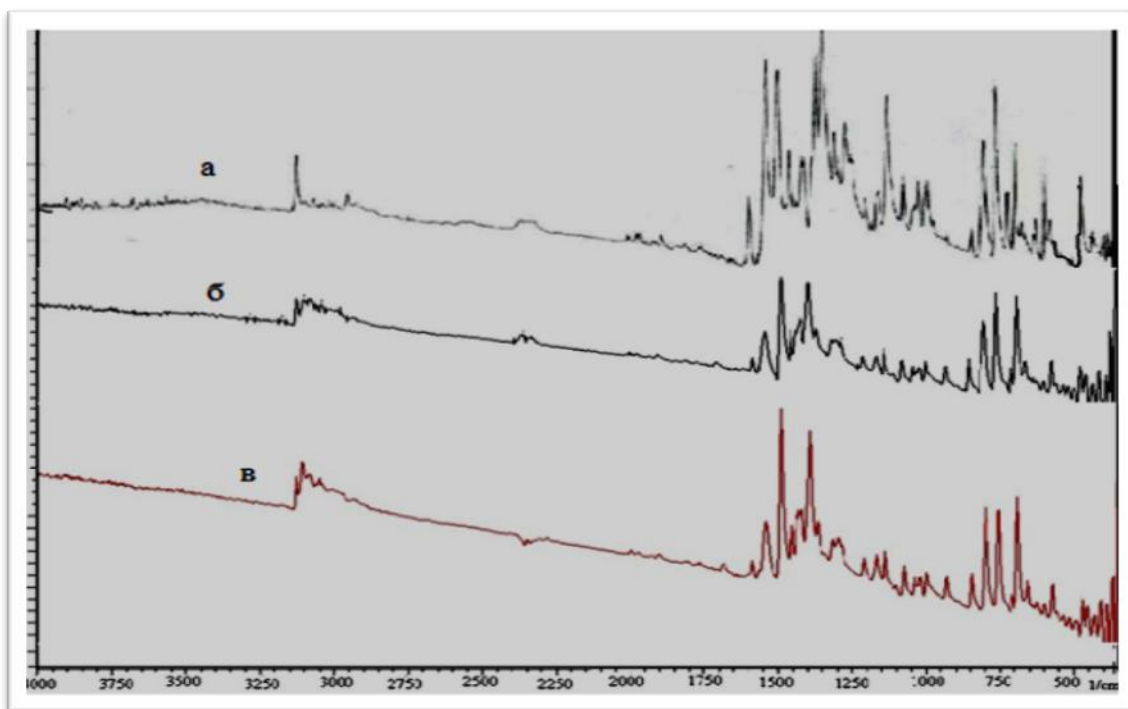


Рисунок 5. ИК спектр молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (лиганда) (а) и комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  (б) и  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$  (в)

Как было отмечено выше, тиоамидные соединения в зависимости от состава среды могут находиться в тионной, или тиольной форме. По литературным данным сульфогидрильная группа имеет слабую полосу в области частота 2500-2600  $\text{см}^{-1}$  [119]. В ИК-спектре некоординированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в интервале частот 2000-2900  $\text{см}^{-1}$  полос поглощения (рис. 5), что свидетельствует об отсутствии сульфогидрильной группы в молекуле этого соединения. В указанном спектре при 1126  $\text{см}^{-1}$  проявляется интенсивная полоса, которую можно отнести к колебаниям (C=S), а интенсивные полосы поглощения при частота 1159, 1195, 1263 и 1533  $\text{см}^{-1}$  относятся к нелокализованным колебаниям взаимодействующих групп C=S и C-N. Отсутствие в ИК-спектре лиганда полос, характерных для S-H групп и одновременно присутствие полос, ответственных за колебание C=S группы свидетельствуют о том, что исследуемый лиганд в твердом состоянии находится в тионной форме.

Сравнение полученных ИК-спектров показывает, что у некоординированного лиганда в интервале 1000-1300  $\text{см}^{-1}$  проявляются четыре полосы поглощения при 1126, 1159, 1195 и 1263  $\text{см}^{-1}$ . В соответствие с литературными данными в этом интервале проявляются полосы поглощения, относящиеся к нелокализованным колебаниям  $\nu$  (C=S+C-N). В ИК-спектре комплекса  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$  в интервале 1000-1300  $\text{см}^{-1}$  обнаружены полосы при 1085, 1148, 1168 и 1288  $\text{см}^{-1}$ , а для бромидного комплекса при 1076, 1141, 1168 и 1286  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Низкочастотное смещение большинства полос, в которые основной вклад вносит  $\nu$ (C=S+C-N) группа, свидетельствует о координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону меди(II) посредством атома серы. В молекуле лиганда имеется ассоциированная C-CH<sub>3</sub>-группа, которая в соответствии с литературными данными имеет поглощение в интервале 1300-1400  $\text{см}^{-1}$ . В ИК-спектре некоординированного лиганда в этой области проявляются сразу три полосы поглощения при 1302, 1346 и 1365  $\text{см}^{-1}$ . Полосу, проявляющуюся при 1365  $\text{см}^{-1}$ , можно отнести к поглощению C-CH<sub>3</sub>-группы. Из ИК-спектров двухзамещенных

комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом видно, что полосы, которые относятся к C-CH<sub>3</sub>-группе, изменяются незначительно. В области 1400-1500 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре лиганда проявляются три полосы при 1408, 1456 и 1490 см<sup>-1</sup>, в которые основной вклад вносят деформационные колебания N-CH<sub>3</sub> группы. В ИК-спектре комплексов состава [CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и [CuL<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] эта полоса практически не изменяет свою интенсивность. В области 1500-1800 см<sup>-1</sup> в спектре лиганда проявляются две полосы поглощения при 1533 и 1591 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к поглощению фенильного кольца. В ИК-спектре хлоридных и бромидных комплексов меди(II) с указанным лигандом полоса поглощения при 1533 см<sup>-1</sup> исчезает полностью. Эта полоса, вероятнее, всего смещается в низкочастотную область и сливается с другими полосами лиганда (рис. 6).

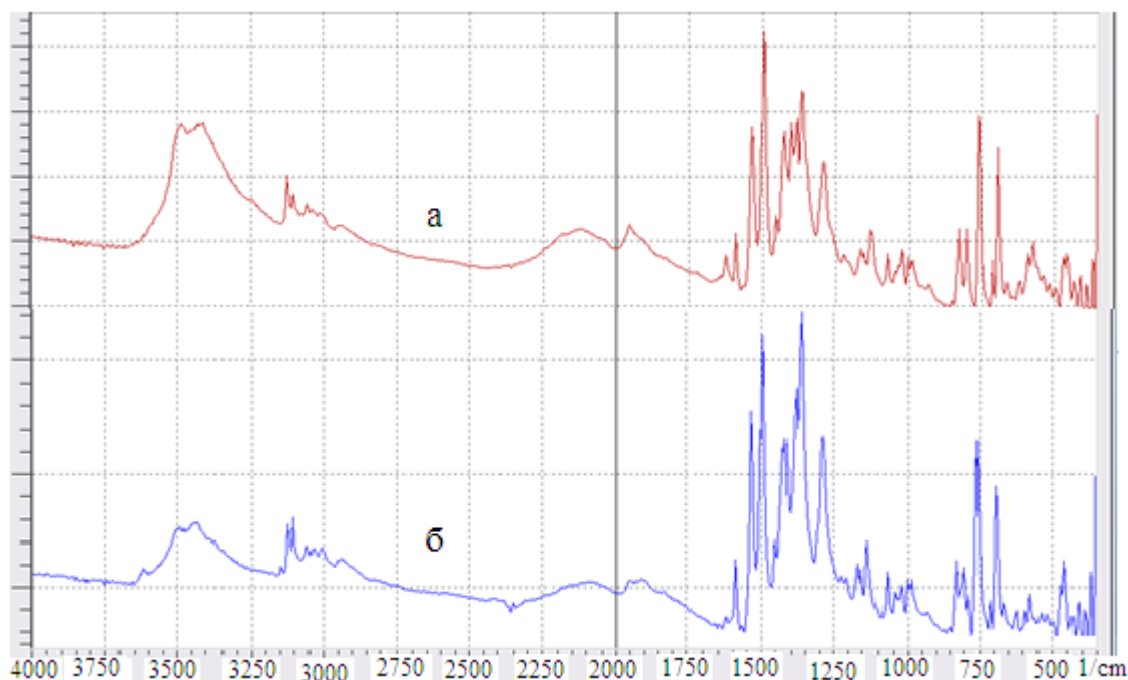


Рисунок 6. ИК- спектры молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (а) и комплексов состава [CuL<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O (б) и [CuL<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O (в).

Сравнение ИК-спектров исходного лиганда и комплексов [CuL<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O; [CuL<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O показывает, что в первом в интервале 1000-1300 см<sup>-1</sup> проявляются четыре полосы поглощения при 1126, 1159, 1195 и 1263 см<sup>-1</sup>. В



спектре  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  в интервале  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы при  $1070$ ,  $1130$ ,  $1165$  и  $1290\text{ см}^{-1}$ , а для бромидного комплекса при  $1076$ ,  $1132$ ,  $1168$  и  $1286\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Низкочастотное смещение большинства полос, в которые основной вклад вносит  $\nu(\text{C}=\text{S}+\text{C}-\text{N})$  группа, свидетельствует о координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону меди(II) посредством атома серы. На основе этих данных, а также с учетом результатов обсуждения ИК-спектров двухзамещенных комплексов меди(II) с изученным лигандом, можно предположить, что в этих комплексах лиганд координирован к атому меди(II) монодентатно посредством атома серы тионной группы.

Вместе с тем, обнаружено изменение полос поглощения, относящееся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{C}=\text{S})$ . Для трехзамещенного хлоридного комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  полоса, относящаяся к  $\delta(\text{C}=\text{S})$  проявляется при частоте  $1165\text{ см}^{-1}$ , а для аналогичного бромидного комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  при  $1132\text{ см}^{-1}$ . На основании экспериментальных исследований ИК-спектров синтезированных комплексов меди(II) установлено, что в координации участвует атом серы тионной группы к центральному атому металла. Наблюдается неизменность или незначительное колебание как асимметричных, так и симметричных валентных колебаний тионной группы. В этой связи, можно сказать, что в процессе координации за счет перераспределения электронных плотностей тионной группы к меди(II) в 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионе практически не изменяется порядок связи равный двум. Этот факт показывает, что в координации к меди(II) участвует атом серы тионной группы.

По всей вероятности, полоса, имеющаяся в ИК-спектре молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона при частоте  $1591\text{ см}^{-1}$ , относится к смешанным валентным колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}-\text{N})$ , а при  $1409\text{ см}^{-1}$  является суперпозицией валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}$  группы и деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  группы, т.е.  $\nu(\text{C}-\text{N})+\nu(\text{C}=\text{S})+\delta(\text{C}-\text{H})$ . Эти две полосы в спектрах обоих комплексов практически остаются неизменными. Сравнение ИК-спектров лиганда и синтезированных

комплексов показывает, что присутствие связи C-N свидетельствует о неучастии атома азота кольца 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в координации с медью (II). Эти полосы относятся к валентным колебаниям C-N группы, которые в ИК-спектре некоординированного лиганда, проявляются в области  $3124 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах исследованных хлоридных и бромидных координационных соединений меди(II) с указанным лигандом в области  $3124$  и  $3103 \text{ см}^{-1}$  проявляются интенсивные полосы поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})$ . В области  $3491$  и  $3475 \text{ см}^{-1}$  в спектрах состава комплекса  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и аналогичного бромидного комплекса в области  $3431$  до  $3388 \text{ см}^{-1}$  состава комплекса  $[\text{CuL}_3\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  проявляются полосы поглощения  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  соответствующие кристаллизационным молекулам воды.

На рисунках 7 и 8 представлены ИК-спектры двух- и трехзамещенных нитрато-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II), которые синтезированы в среде  $0,1 \text{ моль/л HNO}_3$ .

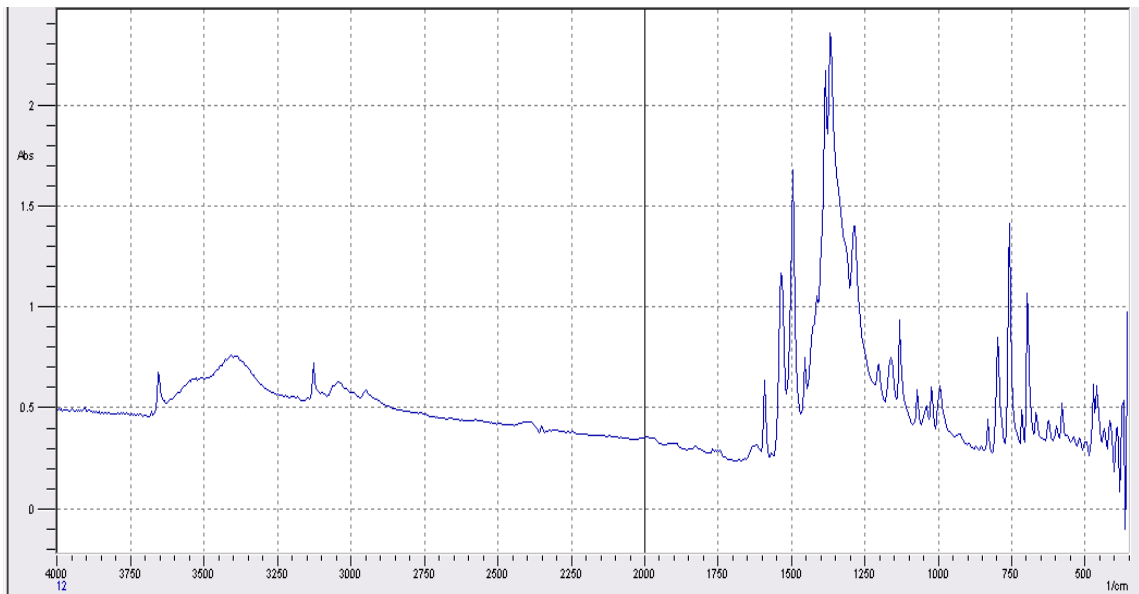


Рисунок 7. ИК-спектр комплекса состава  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где: L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

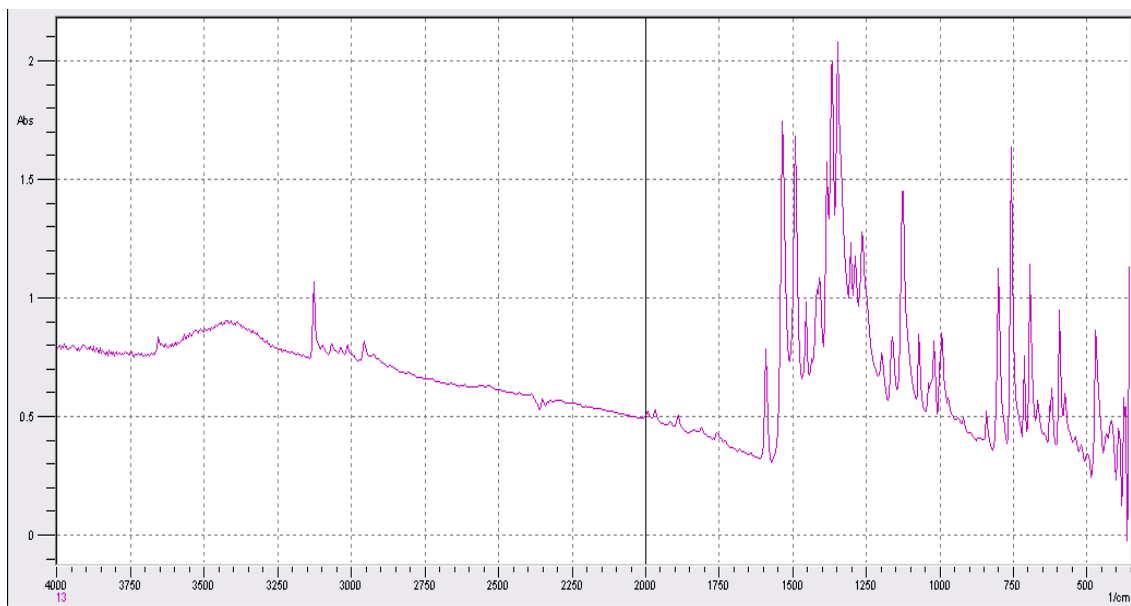


Рисунок 8. ИК- спектр комплекса состава  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ , где: L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

В ИК-спектрах синтезированных комплексов по отношению к некоординированной молекуле 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона появляются определенные изменения полос поглощения в интервале  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ . В спектре некоординированного лиганда в интервале частоты  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы с интенсивностью при  $1195$ ,  $1263$  и  $1286\text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектра некоординированных молекул лиганда и комплекса состава  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$  показало, что в последних полосы поглощения при  $1195\text{ см}^{-1}$  исчезают и проявляется новая при  $1203\text{ см}^{-1}$ . В спектре трехзамещенного нитратного комплекса состава  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  в этой области наблюдается изменение полосы при интенсивности  $1197\text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектры некоординированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в области  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  показывают, что в этой области происходит низкочастотное смещение. Можно отметить, что в интервале частот  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения при  $1195$ ,  $1263$ ,  $1286$  и  $1336\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к нелокализованным колебаниям взаимодействующих группы C=S и C-N. Эти основания дают нам факт об участии в координации с медью (II) атома

серы молекулы исследуемого лиганда. Неизменяются полосы поглощения, которые ответственные за C-N группы, что свидетельствует о том, что в процессе не происходит координация атома азота молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с медью (II).

Для свободного нитратного иона в ИК—спектре комплексов характерны внеплоскостные деформационные колебания при  $830\text{ см}^{-1}$ , валентное колебание при  $1390\text{ см}^{-1}$  и плоскостные деформационные колебания при  $720\text{ см}^{-1}$ . По литературным данным [125] можно сделать вывод о том, что при координации симметрия нитратного иона понижается. Координированный нитратный ацидолиганд должен иметь колебание полос одинаковой активности. Валентные колебания координированного нитратного иона расщепляется на две полосы, которые проявляются в области  $1480\text{--}1530$  и  $1250\text{ до }1290\text{ см}^{-1}$ . Внеплоскостные деформационные колебания проявляются в области  $815\text{--}830\text{ см}^{-1}$ . Плоскостное деформационное колебание должно проявляться в виде двух полос в области  $760\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . В ИК -спектре всех синтезированных нитратных комплексов в области  $694\text{--}831\text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы, ответственные внеплоскостным деформационным колебаниям нитратного иона.

Для роданидсодержащих комплексов важно установить способность к координации роданидного лиганда к атому металла. Известно, что частоты валентных колебаний, соответствующие связи C=S роданидной группы, используются для определения способа координации роданидного лиганда к атому различных металлов. Тиоцианатный ион является типичным амбидентатным лигандом. Авторы работы [125]

отмечают, что в составе иона роданида (SCN) плотность электрона атома серы значительно меньше, чем атома азота:  $-0,79$ ;  $+0,09$ ;  $-3,0$

N    C    S

Для

тиоцианатных ионов  $\text{SCN}^-$  молекулярные орбитали состоят преимущественно из АО серы. Когда разница в энергии уровня молекулярного орбитала реагента велика, взаимодействует атом, несущий наибольший противоположный заряд, т.

е. происходит координация металла через атом азота лиганда. Если молекулярные орбитали реагента энергетически близки, реакция будет протекать между двумя центрами, обладающими наивысшей электронной плотностью на граничных молекулярных орбиталях. Катионы металла имеют, обычно, тенденцию координироваться с атомом серы [125]. Авторы указывают, что для линейно-роданидного иона имеются характерные две частоты валентных колебаний:  $\nu(\text{CN}) \approx 2050\text{-}2060$  и  $\nu(\text{CS}) \approx 750 \text{ см}^{-1}$ . Координация через атом серы, наоборот понижает  $\nu(\text{CS})$ , примерно, до  $700 \text{ см}^{-1}$ .

На рисунках 9, 10 представлены ИК-спектры роданидных комплексов состава  $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{CuL}(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}]$ .

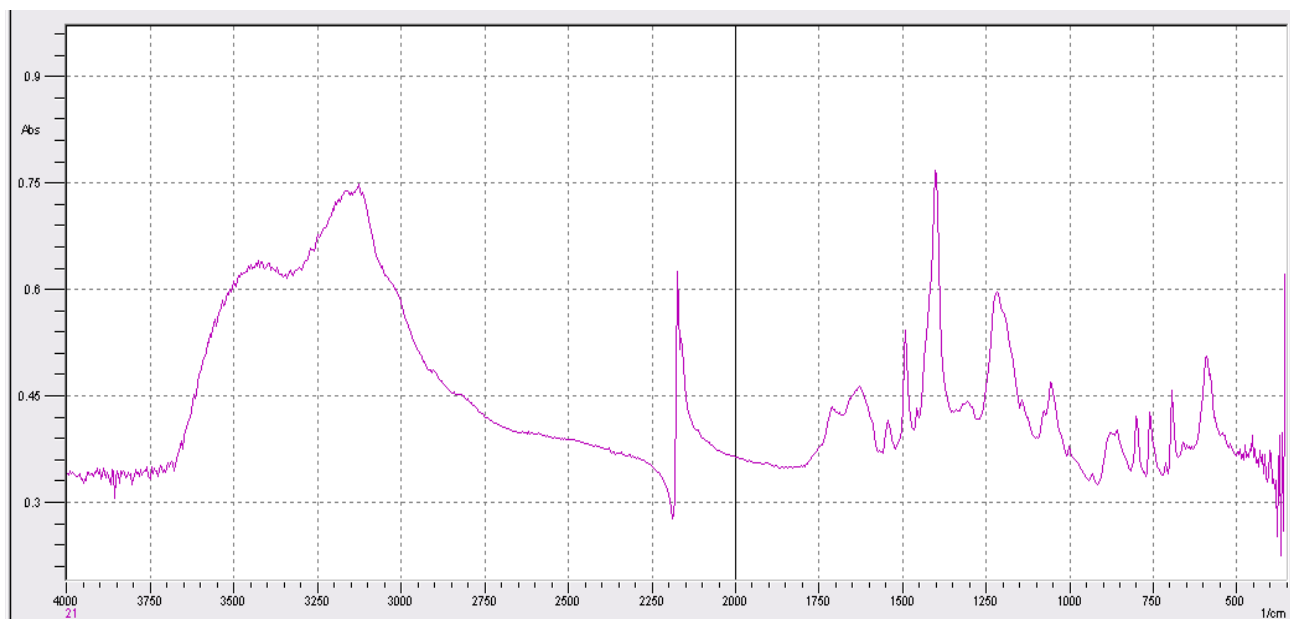


Рисунок 9. ИК–спектр комплекса состава  $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где: L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

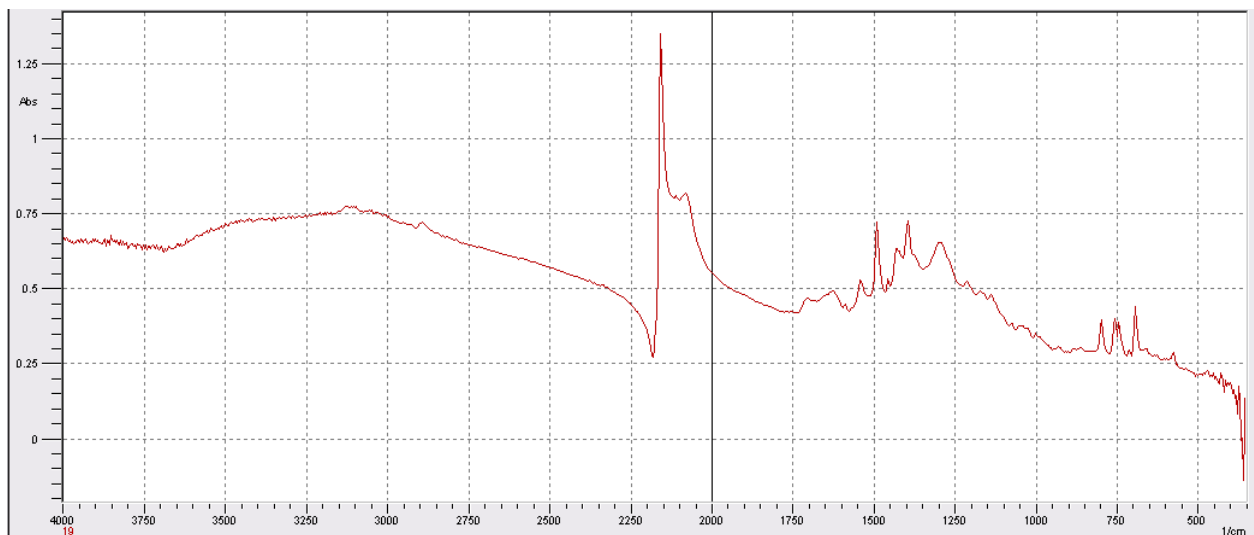
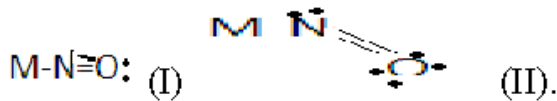


Рисунок 10. ИК-спектр комплекса состава  $[\text{CuL}(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}]$ , где: L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Сопоставление данных ИК-спектров комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  с роданидными комплексами состава  $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{CuL}(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}]$  с учетом данных о спектрах некоординированных молекул лиганда. В ИК-спектре роданидных комплексов проявляются полосы поглощения при частотах 759 и 780  $\text{cm}^{-1}$ . Как правило, значение  $\nu(\text{CN})$  возрастает по сравнению с частотой колебания в свободном ионе. В спектрах координационных соединений ионов металлов с серосодержащими органическими лигандами полоса колебаний роданидного иона C-S часто перекрывается с полосами лиганда. На этом основании можно установить способ координации роданидного лиганда к центральному атому комплексообразователю по интегральной интенсивности полосы поглощения валентного колебания связи C-N [125]. Она в зависимости от способа координации роданидной группы к ионам металла различается весьма существенно. Для роданидной группы связывание за счет азота примерно в три раза выше, чем с серой. Для первого типа соединений эти полосы узкие, их ширина на половину выше и составляют 6-18  $\text{cm}^{-1}$ , а для второго типа соединений - 25-50  $\text{cm}^{-1}$  [125]. На основании вышеуказанных данных в ИК-спектрах хлоридно-роданидных комплексов полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям группы C-N на половину выше и составляют, соответственно 286 и 230  $\text{cm}^{-1}$ . По спектрам комплексов можно сказать, что

роданидные ионы координированы мостикобразно между двумя атомами металла, для которого полоса соответствует валентным колебаниям C-N и проявляется в области 2150-2182  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектрах синтезированных комплексов полосы, относящиеся к  $\nu(\text{CN})$  проявляются при 2158 и 2173  $\text{cm}^{-1}$ . Образование мостиковой связи между лигандами обычно наблюдается при их недостатке в реакционной среде [125]. На основе этих экспериментальных фактов можно предположить о координации роданидидного иона к меди(II) посредством атома серы.

В нитрозилкомплексах область частот колебаний  $\nu(\text{NO})$  простирается от 1900 до 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Рентгеноструктурные исследования показывают, нитрозилкомплексы характеризуются от линейных и изогнутых групп M-NO:



что

По теории валентных связей в группе I имеет место  $sp$  – гибридизация атома азота, а в группе II  $sp^2$ . Автором работы [126] установлено, что линейную и изогнутую геометрию можно различить, используя скорректированные соответствующим образом частоты колебаний  $\nu(\text{NO})$ : группа MNO линейная или изогнута, если значение соответственно выше или ниже 1620-1610  $\text{cm}^{-1}$ .

На рисунке 11 представлен ИК-спектр нитрозильного комплекса состава:  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где L:- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

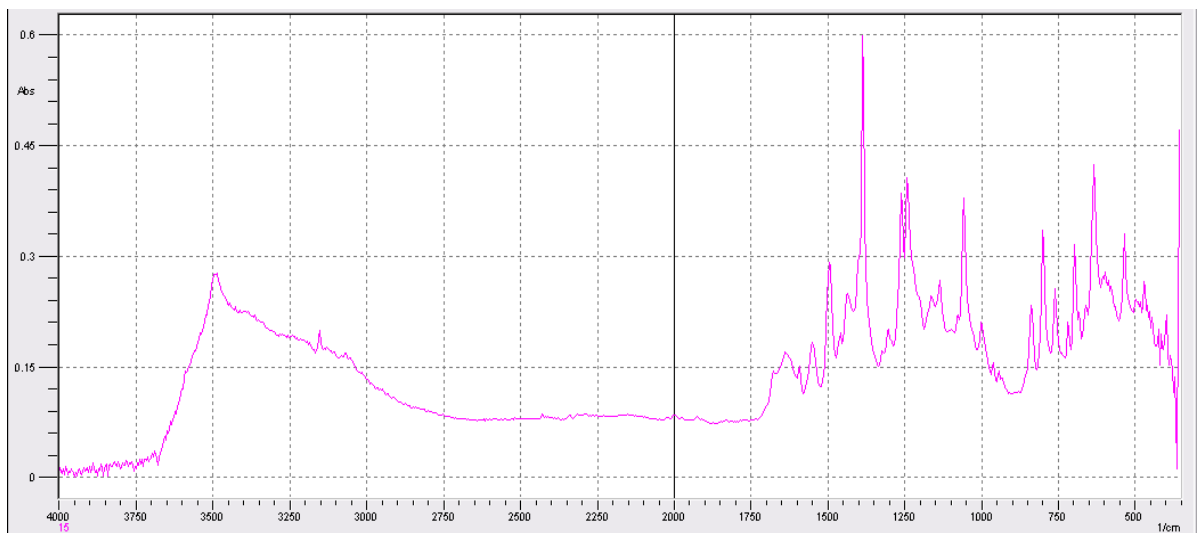


Рисунок 11. ИК–спектр нитрозильного комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{NO})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , где: L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Сравнение ИК–спектров комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  с нитрозилсодержащим комплексом  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В спектре комплексов  $\rho(\text{NO})$ ,  $\rho_s(\text{NO})$   $\delta(\text{NO})$  полосы изменяются и проявляются новые при  $1625$ ,  $1550$  и  $3500\text{ см}^{-1}$ . На основании проявляющихся полос при  $1625$ ,  $1550\text{ см}^{-1}$  можно предположить, что эти колебания относятся к связи  $\text{Cu-NO}$ . В области  $3500\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  соответствующие кристаллизационным молекулам воды.

### 3.3. Исследование процессов термического разложения комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Большинство физических и химических процессов сопровождаются выделением или поглощением тепла, причем одни из них могут происходить как в прямом, так и в обратном направлениях (обратимые), другие протекают только в одном направлении (необратимые). Нами были проведены исследования процессов терморазложения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II). С этой целью использовали данные, полученные из кривых TG, DTG и ДТА дериватограмм (рис. 12).

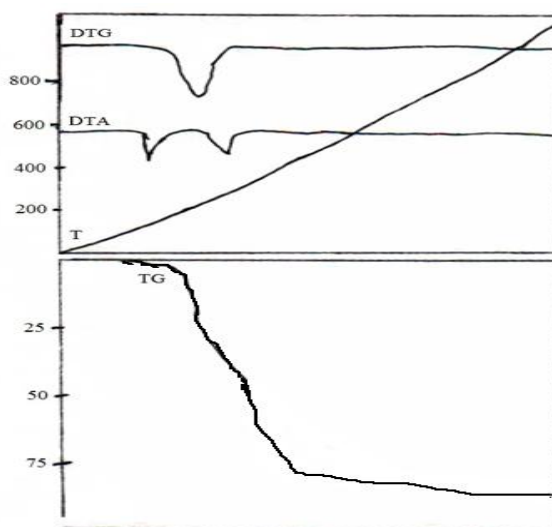


Рисунок 12. Дериватограмма 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона

Из данного рисунка видно, что в начале термического разложения происходит плавление 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с пиком ДТА при температуре  $373\text{ К}$ . Из кривой пачери массы TG видно, что в интервале температур  $329,25$  до



385,5 К соединение теряет 2,16 % своей массы, что вероятно связано с удалением сорбционной воды. Из кривой TG видно, что в интервале температуры 491,75-566,75 К соединение теряет 78 % своей массы. Процесс термического разложения разделяют на два участка. Соответствующие свойства для расчета кинетических параметров термолиза молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона представлены в таблице 5.

**Таблица 5. Характеристика процесса разложения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона по данным кривых TG и ДТА**

Потеря массы соединения, мг	T нач., К	T макс., К	T кон., К	m <sub>0</sub> , мг	m <sub>i</sub> , мг	Δm <sub>i</sub> , (m <sub>0</sub> -m <sub>i</sub> )	α <sub>i</sub> =(Δm <sub>i</sub> /Δm <sub>общ.</sub> )	T, К
Участок I Δm=3 мг	379,2	398	457,3	100	99,25	0,75	0,25	385,50
					99,00	1,00	0,33	391,75
					98,50	1,50	0,5	407,30
					98,00	2,00	0,66	416,75
Участок II Δm=77,6мг	479,2	541,7	579,2	97	95,50	1,50	0,071	491,75
					91,00	6,00	0,14	504,25
					88,5,0	8,50	0,21	516,75
					78,30	18,70	0,28	523,00
					68,00	29,00	0,43	529,25
					57,60	39,40	0,57	535,50
					47,00	50,00	0,71	554,25
					38,00	59,00	0,85	560,50
26,60	70,40	0,93	566,75					

Для вычисления кинетических параметров термолиза использовались уравнения Коутса-Редферна (К.Р.) [127], которая имеют вид:

$$\ln \left[ \frac{1-(-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \frac{-E}{RT} + \ln \left[ \frac{AR}{\Phi E} \right] \quad \text{для } n \neq 1, \quad (4)$$

$$\ln \left[ \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \frac{-E}{RT} + \ln \left[ \frac{AR}{\Phi E} \right] \quad \text{для } n = 1, \quad (4^1)$$

где: α-степень превращения комплекса при заданной температуре К; R-универсальная газовая постоянная; E-энергия активации (кДж/моль); Φ- скорость нагрева прибора.

Подставляя в левую часть уравнений (4) или (4<sup>1</sup>) вычисленную величину  $\alpha_i$  (табл.6), получив значения уравнений строят график их зависимости от  $1/T$  (рис. 16). Из этих зависимостей определяют угол наклона  $\varphi$  ( $\text{tg}\alpha$ ) и вычисляют энергию активации согласно уравнению  $E=-R\varphi$ . Величину константы Аррениуса ( $\text{с}^{-1}$ ) определяют по отрезку прямой линии, отсекающей ось ординат ( табл. 7). Для сопоставления данных также были использованы уравнения Хоровица-Мецгера (Х.М.) [128]:

$$\ln \left[ \frac{1 - (-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \frac{ART_s^2}{\phi E} - \frac{E}{RT_s} + \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad \text{для } n \neq 1, \quad (5)$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad \text{для } n = 1, \quad (5^1)$$

где:  $\theta = T - T_s$ ,  $T_s$ - температура пика ДТГ.

По полученным данным строят график зависимости левой части уравнения 4, 4<sup>1</sup> от  $\theta$  (рис. 6), определяют угол наклона  $\varphi$  ( $\text{tg}\alpha$ ) для вычисления энергии активации  $E$ , согласно уравнению  $E = RT_s^2 \varphi$ . Константу Аррениуса  $A$  ( $\text{с}^{-1}$ ) определяют по отрезку, отсекаемому осью ординат (табл.7).

На рисунках 13 и 14 представлены зависимости  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термолиза молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

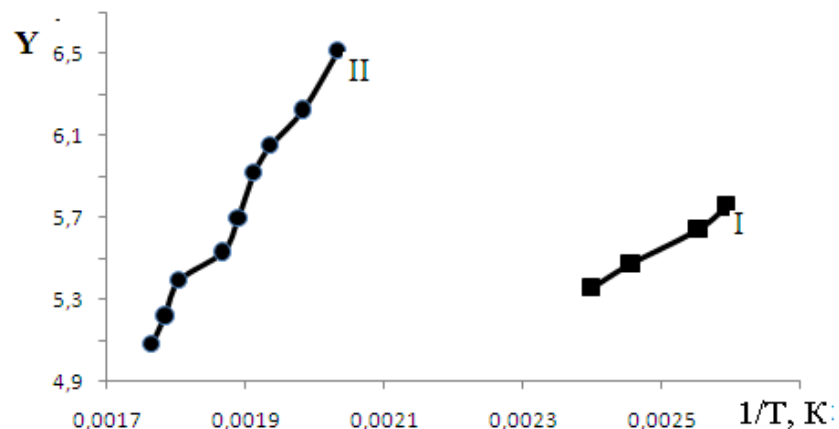


Рисунок 13. Зависимость  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термолиза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, где: I- первый участок термолиза; II- второй участок термолиза.

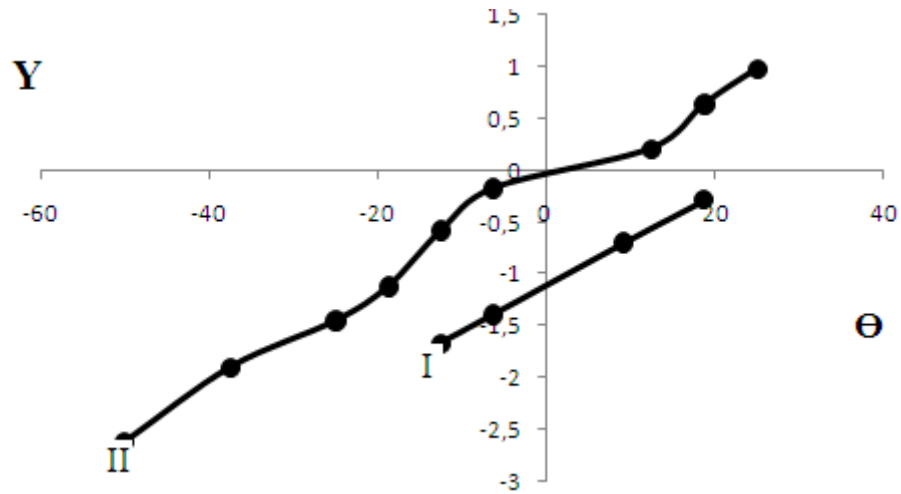


Рисунок 14. Зависимость  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термоллиза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона где: I- первый участок термоллиза; II- второй участок термоллиза.

На основании рисунков 13 и 14 найдены значения величины энергии активации ( $E$ ) и константы Аррениуса ( $A$ ), которые были использованы для вычисления термодинамических характеристик процесса термоллиза. Величины  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta G$  рассчитывались с помощью известных уравнений [129].

**Таблица 6. Термодинамические функции, характеризующие процесс термического разложения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона**

Учас. тер-за	Расчет по урав-ям	$E$ , Дж/моль	$A$ , с-1	$k\Delta H$ , Дж/моль	$k\Delta G$ , Дж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль
I	К.Р.	51,790	325,32	48,48	82,91	86,52
	Х.М.	57,680	380,79	54,37	88,58	85,95
II	К.Р.	99,220	33,24	94,72	146,65	95,87
	Х.М.	111,900	1867,8	107,2	151,26	81,32

Было проведено исследование процесса термоллиза некоторых синтезированных нами комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. На рисунке 15 представлены полученные экспериментальные результаты процесса термоллиза комплекса меди(II) состава  $[CuL_2Cl_2]$ .

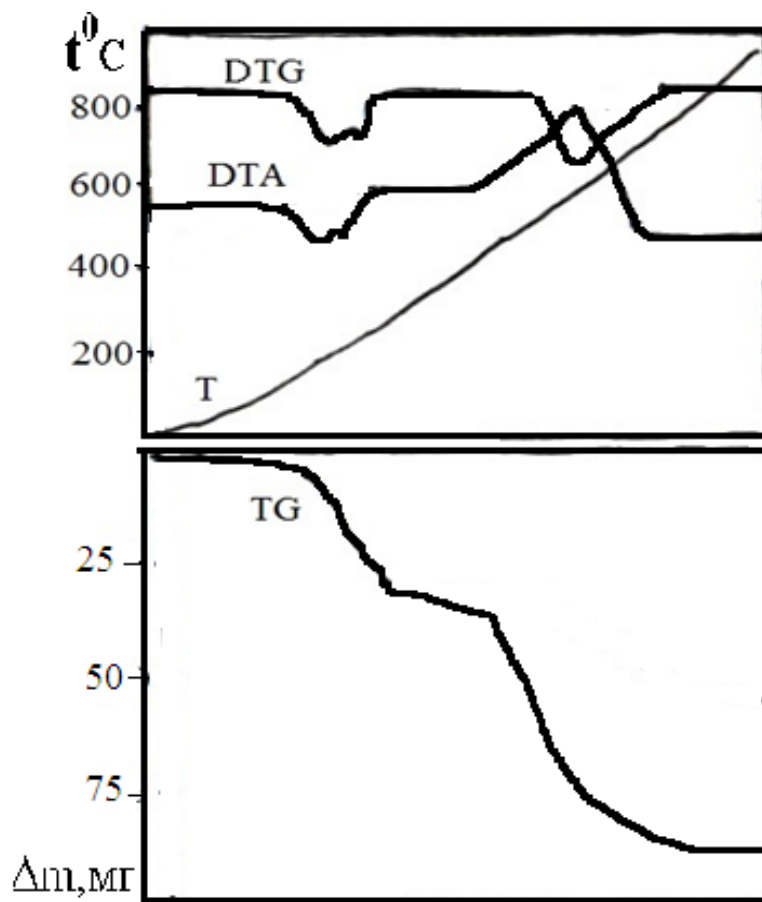
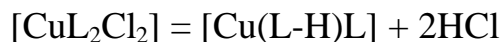


Рисунок 15. Дериватограмма комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ .

Из дериватограммы видно, что первая ступень процесса термоллиза  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  протекает в интервале температур 269—350 °С. В этом температурном интервале на кривой ДТА наблюдается эндоэффект с пиком при 312 °С. В указанном интервале температуры масса комплекса по данным ТГ снижается от 100 до 86,5 мг, то есть на 13,5 %, что может быть связано с удалением двух молекул  $\text{HCl}$  из состава комплекса по реакции:



Вторая стадия термоллиза комплекса охватывает интервал 487-762 °С. По данным ДТА в этой области наблюдается эндоэффект с пиком при 587 °С. На основе данных ТГ на этой стадии термоллиза масса комплекса снижается от 86,5 до 26,4 мг, т. е. на 69,5 %. Уменьшение массы комплекса на такую величину, скорее всего, связано с разложением координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в составе комплекса и образованием оксида меди(II). Данные ТГ нами были использованы для расчёта кинетики разложения комплекса

и расчёта термодинамических характеристик на двух стадиях. Кинетические параметры комплекса рассчитывались на основе кривой TG с помощью уравнения Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера [127, 128]. С помощью первого уравнения найдены значения величины энергии активации (E) и константы Аррениуса (A), которые были использованы для расчёта термодинамических характеристик. Значения  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta G$  рассчитывались с помощью известных уравнений [129] (табл. 7).

**Таблица 7. Значения термодинамических характеристик процесса термолиза комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ , где: L- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион**

Потеря массы соедине- ния, мг	$T_{\text{нач.}}$ , К	$T_{\text{макс.}}$ , К	$T_{\text{кон.}}$ , К	$m_0$ , мг	$m_i$ , мг	$\Delta m_i$ , ( $m_0 - m_i$ )	$\alpha_i = \Delta m_i / \Delta m_{\text{общ}}$	T, К
I $\Delta m_{\text{общ}} = 14$	541,75	604,25	650,0	100	98,0	2,00	0,14	554,20
					93,4	6,60	0,47	579,20
					90,5	9,50	0,67	616,00
					86,5	13,50	0,96	648,00
II $\Delta m_{\text{общ}} = 60,1$	760,50	898,00	1035,5	86	84,00	2,00	0,033	798,00
					76,0	10,00	0,16	829,25
					67,5	18,50	0,31	848,00
					56,4	29,50	0,49	885,50
					43,2	42,80	0,71	929,25
					35,5	50,50	0,84	941,75
26,4	59,60	0,99	991,75					

На рисунках 16 и 17 представлены графики зависимости  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термолиза комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ .

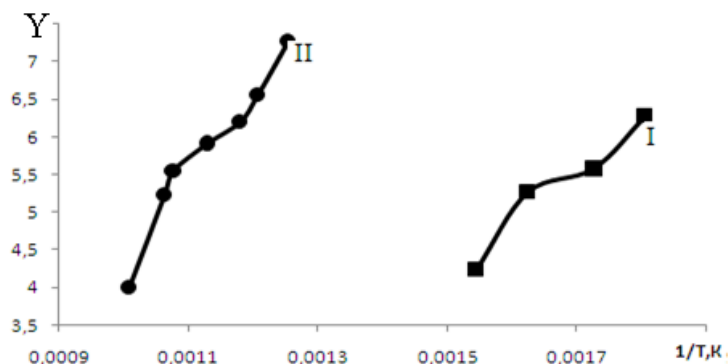


Рисунок 16. Зависимость  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термоллиза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, где: I- первый участок термоллиза; II- второй участок термоллиза.

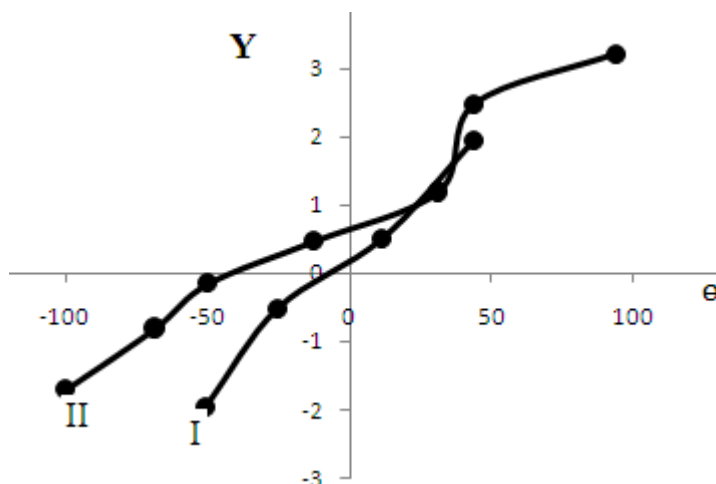


Рисунок 17. Зависимость  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термоллиза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, где: I- первый участок термоллиза; II- второй участок термоллиза; III- третий участок термоллиза.

**Таблица 8. Термодинамические функции, характеризующие процесс термического разложения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона**

Участок термоллиза	Рас.-т по урав.-ям	$E$ , Дж/моль	$A$ , $s^{-1}$	$k\Delta H$ , Дж/моль	$k\Delta G$ , Дж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль
I	К.Р.	107,59	43,17	102,56	160,16	95,32
	Х.М.	117,80	2909,80	112,82	161,23	80,11
II	К.Р.	149,41	78413,90	141,94	204,50	69,65
	Х.М.	166,85	847,14	159,39	229,20	77,83

Из данных приведенной таблицы видно, что как процесс удаления  $HCl$  из состава комплекса (I) так и молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона сопровождаются поглощением теплоты. Величина  $\Delta G$  как на участке (I), так и (II) положительна, что свидетельствует о том, что эти процессы самопроизвольно протекать не могут.

На рисунке 18 представлены экспериментальные данные по изучению процесса термического разложения комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом состава  $[CuL_2Cl_2(H_2O)_2]$ .

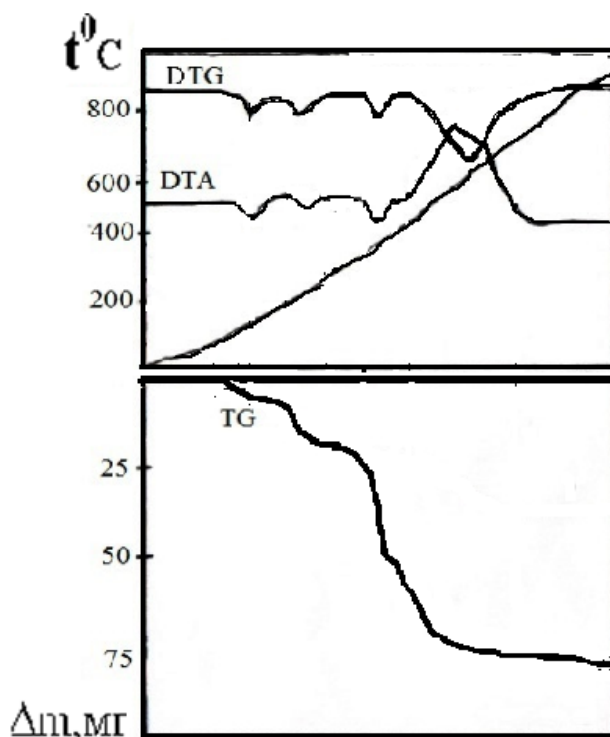
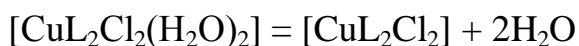


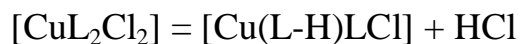
Рисунок 18. Дериватограмма комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Из данных этого рисунка видно, что начало термического разложения комплексного соединения состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  начинается при 18,75-80 °С. Кривая TG показывают, что на этой стадии термолиза происходит снижение массы комплекса от 100 до 94 мг, т. е. на 6 %, что может быть связано с удалением двух молей координационной воды из состава комплекса по реакции:



Для подтверждения этих данных комплекс доведен до постоянной массы в термощкафу при температуре 80 °С. В результате проведенных исследований было установлено, что эта стадия термолиза комплекса действительно соответствует процессу термогидратации.

Вторая стадия процесса термолиза комплекса происходит в интервале температур от 200 до 265,2 °С. В этом интервале указанный комплекс теряет 6,5 % своей массы. Можно предположить, что в этой стадии за счет депротонирования молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) удаляется одна молекула соляной кислоты по реакции:



Третья стадия термоллиза охватывает интервал температур 387,5 до 431,25 °С. На этой стадии можно предположить, что в момент термоллиза удаляется второй хлорид иона за счет депротонирования молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в виде молекулы соляной кислоты.

Четвертая стадия термоллиза комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  охватывает температурный интервал 468,75-781,25 °С. Из данных кривой ДТА термоллиз комплекса проходит с эндотермическим эффектом с пиком при температуре 625 °С. На основании данных TG на этой стадии комплекс теряет 80,7 % своей массы. Предположительно на этой стадии термоллиза из состава комплекса удаляются все координированные молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Для проведения кинетических процессов термоллиза комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были использованы кривые TG и ДТА. При этом, кривая TG (с учетом данных кривой ДТА) была разделена на соответствующие участки и интервалы температур. Для каждого участка определены  $\Delta m_{\text{общ}}$  и, затем, вычислены доля разложившегося вещества к моменту времени  $\tau_i$  (табл. 9).

**Таблица 9. Характеристика процесса разложения комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где: L -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, по данным кривых TG и ДТА**

Потеря массы соед.-я, МГ	T <sub>нач.</sub> , К	T <sub>макс.</sub> , К	T <sub>кон.</sub> , К	m <sub>0</sub> , МГ	m <sub>i</sub> , МГ	$\Delta m_i, (m_0 - m_i)$	$\alpha_i = \Delta m_i / \Delta m_{\text{общ}}$	T, К
I $\Delta m_{\text{общ}} = 6,5$		313,62	335,5	100	99,5	0,5	0,076	307,37
					98,5	1,5	0,23	310,5
					97	3	0,46	319,87
					94	6	0,92	329,25
II $\Delta m_{\text{общ}} = 6$	444,87	507,37	554,25	97,5	92,5	1,0	0,14	473,0
					90,2	3,3	0,47	491,75
					89,5	4,0	0,57	504,25
					88,3	5,2	0,74	510,5
					87,5	6,0	0,85	523,0
					87,2	6,3	0,90	532,7
86,8	6,7	0,95	538,2					



III $\Delta m_{\text{общ}} = 7$	660,5	679,25	704,25	86,5	85,4	1,1	0,14	666,75
					83,3	3,2	0,45	676,12
					82,5	4,0	0,57	685,5
					80	6,5	0,93	694,87
IV $\Delta m_{\text{общ}} = 80,7$	741,75	898,00	1054,2	79,5	74,00	5,50	0,068	785,5
					66,75	12,75	0,16	804,25
					53,40	26,1	0,32	873
					30,30	49,2	0,61	935,5
					18,50	61,0	0,75	973
					15,40	64,1	0,79	1035,

На рисунках 19 и 20 приведены графики зависимости  $Y$  от  $1/T$  для всех участков процесса термоллиза комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

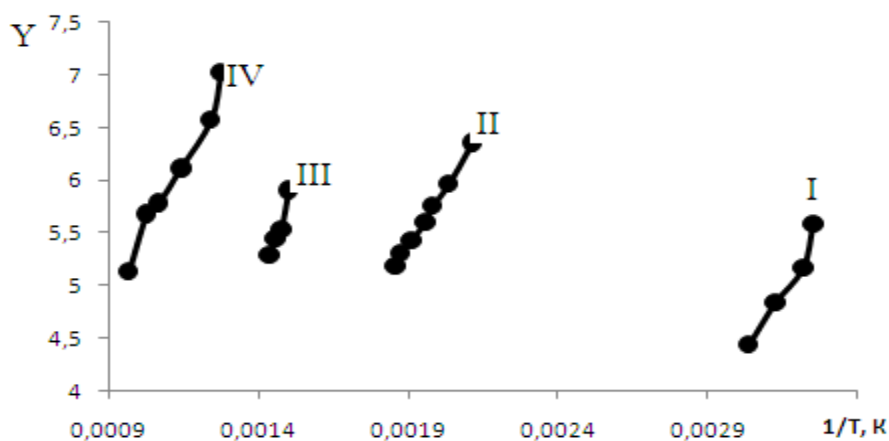


Рисунок 19. Зависимость  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термоллиза состава комплексов  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где: I- первый; II- второй; III- третий участок термоллиза.

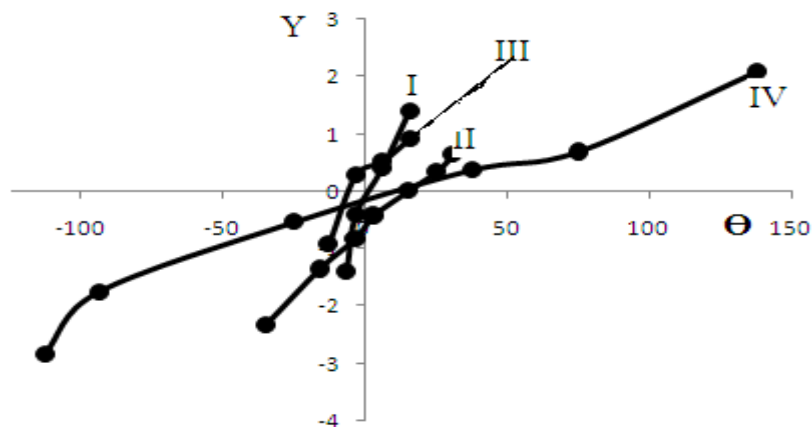


Рисунок 20. Зависимость  $Y$  от  $1/T$  для всех участков термоллиза комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где: I- первый; II- второй; III- третий участок термоллиза.

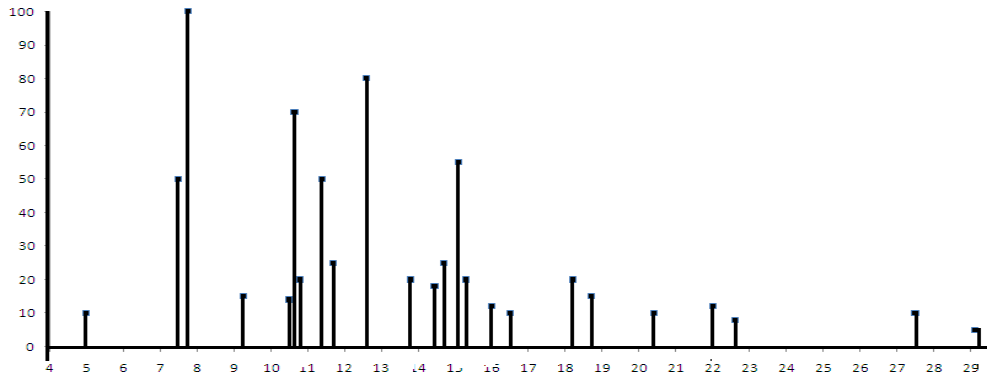
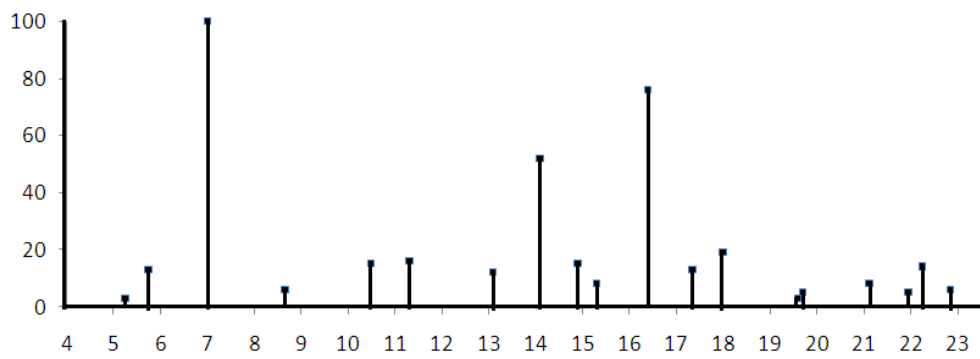
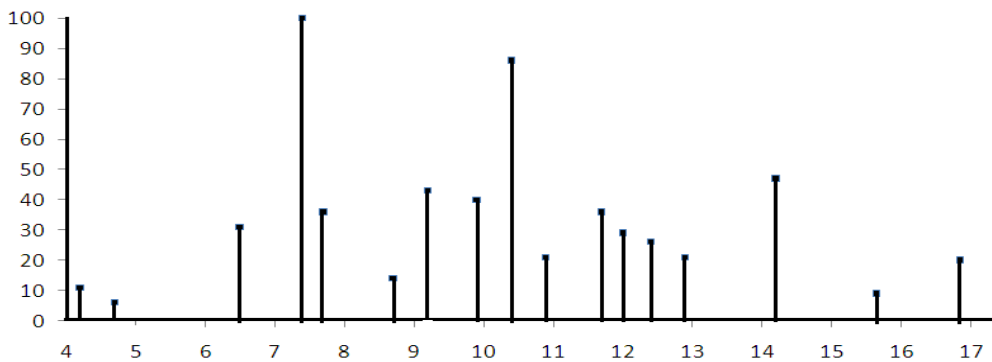
**Таблица 10. Термодинамические функции, характеризующие процесс термического разложения комплекса [CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], где: L–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тион**

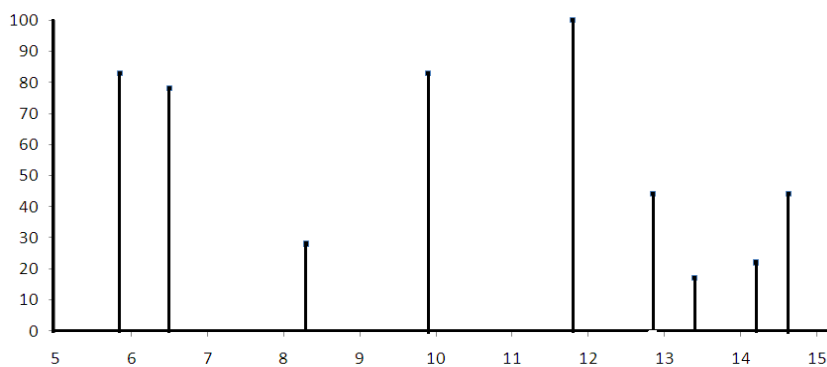
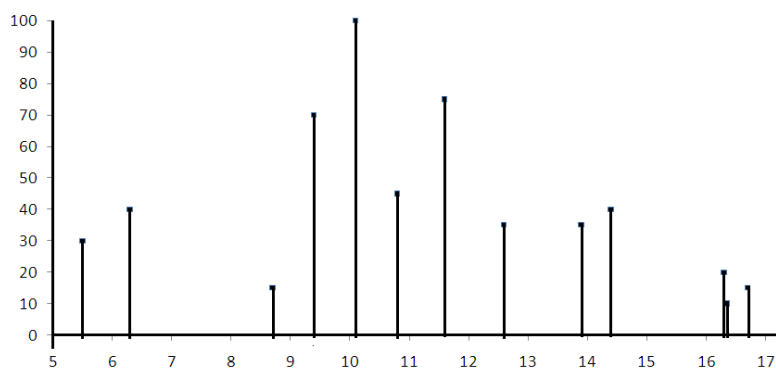
Участок тер.-за	Расчет по урав.	E, кДж/моль	A, с-1	кΔH, Дж/моль	кΔG, Дж/моль	-ΔS, Дж/моль
I	К.Р.	92,290	0,0620	89,690	126,250	116,580
	Х.М.	94,440	1311,6	91,840	117,120	80,540
II	К.Р.	93,760	937,00	89,530	131,900	83,590
	Х.М.	85,790	70,78	81,560	128,690	92,910
III	К.Р.	189,800	0,66490	178,060	253,350	110,820
	Х.М.	229,000	4107,60	223,500	277,340	79,300
IV	К.Р.	103,800	1932,00	96,350	170,890	83,100
	Х.М.	113,480	1546,00	106,000	181,320	83,810

Из данной таблицы видно, что величина ΔG для всех участков положительна. Это свидетельствует о том, что рассмотренные процессы самопроизвольно протекать не могут.

#### 3.4. Рентгенофазовый анализ синтезированных 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов меди(II)

Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки комплексов меди(II) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом определены методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы синтезированных комплексов меди(II) с указанным лигандом содержат множество резких рефлексов, свидетельствующих об их достаточно высокой степени кристалличности. Интенсивность линий оценена по 100 большой шкале, расшифровку рентгенограммы проводили по методу Липсона [120]. Параметры элементарной ячейки синтезированных комплексов меди(II) определены с точностью ±0,02 Å<sup>0</sup>. На рисунках 24–28 представлены штрихдиаграммы синтезированных комплексов меди(II) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом.

Рисунок 21. Штрихдиаграммы комплекса состава  $[CuL_2Cl_2]$ .Рисунок 22. Штрихдиаграммы комплекса состава  $[CuL_2Br_2]$ .Рисунок 23. Штрихдиаграммы комплекса состава  $[CuL_2Cl_2(H_2O)_2]$

Рисунок 24. Штрихдиаграммы комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Рисунок 25. Штрихдиаграммы состава комплекса  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ 

**Таблица 11. Идентификационные значения рентгенограмм  
синтезированного комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$**

$2\theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{Å}^0$	$I(100)$	h	k	l	$\text{Sin}^2\theta_{\text{т}}$
5,00	0,0019	17,6527	10	1	0	0	0,0021
7,50	0,0043	11,77314	50	1	1	0	0,0047
7,75	0,0046	11,39391	100	1	1	0	0,0047
9,25	0,0065	9,54934	15	0	0	1	0,0059
10,50	0,0084	8,415152	14	1	0	1	0,0080
10,65	0,0086	8,296963	70	2	0	0	0,0082
10,80	0,0089	8,182061	20	0	1	1	0,0086
11,40	0,0099	7,752738	50	1	1	1	0,0106
11,70	0,0104	7,554615	25	0	2	0	0,0106
12,60	0,0120	7,016948	80	1	2	0	0,0126
13,80	0,0144	6,409358	20	2	0	1	0,0142
14,45	0,0158	6,122476	18	0	2	1	0,0165
14,70	0,0164	6,018909	25	2	1	1	0,0168
15,10	0,0173	5,860356	55	3	0	0	0,0185
15,30	0,0177	5,784197	20	1	2	1	0,0185
16,00	0,0194	5,532678	12	1	2	1	0,0185

16,50	0,0206	5,36613	10	3	1	0	0,0211
18,20	0,0250	4,868547	20	1	0	2	0,0258
18,70	0,0264	4,739484	15	0	1	2	0,0264
20,40	0,0314	4,348201	10	2	0	2	0,0320
22,00	0,0364	4,035449	12	4	1	0	0,0355
22,60	0,0384	3,929651	8	4	0	1	0,0388
27,50	0,0565	3,23957	10	0	1	3	0,0561
29,12	0,0632	3,062925	5	2	1	3	0,0643

**Таблица 12. Идентификационные значения рентгенограммы синтезированного комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$**

$2\theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{A}^0$	$I(100)$	h	k	L	$\text{Sin}^2\theta_{\text{т}}$
5,25	0,0021	16,81264	3	1	0	0	0,0021
5,75	0,0025	15,35175	13	0	1	0	0,0025
7,00	0,0037	12,61291	100	0	0	1	0,0046
8,66	0,0057	10,19856	6	1	0	1	0,0067
10,50	0,0084	8,415152	15	2	0	0	0,0084
11,31	0,0097	7,814228	16	2	1	0	0,0109
13,10	0,0130	6,750228	12	2	0	1	0,0130
14,10	0,0151	6,273656	52	0	2	1	0,0146
14,90	0,0168	5,938565	15	1	2	1	0,0167
15,30	0,0177	5,784197	8	0	0	2	0,0185
16,40	0,0203	5,398624	76	1	0	2	0,0206
17,35	0,0227	5,105102	13	1	1	2	0,0231
18,00	0,0245	4,922189	19	3	0	1	0,0236
19,60	0,0290	4,523837	3	3	2	0	0,0290
19,70	0,0293	4,501098	5	1	3	1	0,0293
21,12	0,0336	4,201564	8	3	4	1	0,0336
21,95	0,0362	4,044528	5	4	1	0	0,0362
22,25	0,0372	3,990669	14	3	0	2	0,0374
22,85	0,0392	3,887219	6	4	0	1	0,0383

**Таблица 13. Идентификационные значения рентгенограммы синтезированного комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$**

$2\theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{A}^0$	$I(100)$	h	k	L	$\text{Sin}^2\theta_{\text{т}}$
4,20	0,0013	21,01316	11	1	0	0	0,0013
4,70	0,0017	18,77878	6	0	1	0	0,0017

6,50	0,0032	13,58197	31	1	1	0	0,0030
7,40	0,0042	11,93201	100	1	0	1	0,0043
7,70	0,0045	11,46778	36	2	0	0	0,0052
8,70	0,0058	10,15176	14	0	2	0	0,0068
9,20	0,0064	9,601126	43	0	0	2	0,0120
9,90	0,0074	8,923774	40	2	1	0	0,0069
10,4	0,0082	8,495841	86	1	2	0	0,0081
10,9	0,0090	8,10722	21	0	2	1	0,0098
11,7	0,0104	7,554615	36	2	1	1	0,0099
12,0	0,0109	7,366415	29	1	2	1	0,0111
12,4	0,0117	7,129672	26	3	0	0	0,0117
12,9	0,0126	6,85443	21	3	1	0	0,0134
14,2	0,0153	6,229699	47	0	3	0	0,0153
15,65	0,0185	5,655616	9	3	2	0	0,0185
16,85	0,0215	5,255447	20	3	2	1	0,0215

**Таблица 14. Идентификационные значения рентгенограммы синтезированного комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

$2\theta$	$\text{Sin}2\theta_{\text{Э}}$	$d/n, \text{A}^0$	$I(100)$	h	k	L	$\text{Sin}^2\theta_{\text{Г}}$
5,850	0,0026	15,08955	83	1	0	0	0,0026
6,500	0,0032	13,58197	78	0	1	0	0,0032
8,300	0,0052	10,64008	28	1	1	0	0,0058
9,900	0,0074	8,923774	83	1	0	1	0,0084
11,80	0,0106	7,490816	100	4	0	0	0,0104
12,85	0,0125	6,880988	44	0	2	0	0,0128
13,40	0,0136	6,59977	17	2	1	0	0,0136
14,20	0,0153	6,229699	22	1	2	0	0,0154
14,63	0,0162	6,04755	44	2	0	1	0,0162

**Таблица 15. Значения идентификация рентгенограммы синтезированного комплекса состава  $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

$2\theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{Э}}$	$d/n, \text{A}^0$	$I(100)$	h	k	L	$\text{Sin}^2\theta_{\text{Г}}$
5,50	0,0023	16,04898	30	1	0	0	0,0023

6,30	0,0030	14,01269	40	0	0	1	0,0025
8,70	0,0058	10,15176	15	1	0	1	0,0048
9,40	0,0067	9,397291	70	0	1	1	0,0055
10,1	0,0077	8,74751	100	1	1	1	0,0078
10,8	0,0089	8,182061	45	2	0	0	0,0092
11,6	0,0102	7,619515	75	0	0	2	0,0099
12,6	0,0120	7,016948	35	2	1	0	0,0122
13,9	0,0146	6,363471	35	1	1	2	0,0152
14,4	0,0157	6,143622	40	1	2	1	0,0168
16,3	0,0201	5,431519	20	2	2	0	0,0212
16,7	0,0211	5,302312	15	0	2	2	0,0219
16,35	0,0202	5,415021	10	3	0	0	0,0207

Таблица 16. Структурные параметры кристаллических решеток синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион

Соединения	Параметры элементарных ячеек				Число молекул в ячейке	Плот. экспер Т, г/см <sup>3</sup>	Плот. расчет г/см <sup>3</sup>	Сингония
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>				
[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	17,01	15,01	10,0	2553,2	4	1,35	1,40	Орторомбичес
[CuL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	16,8	15,4	11,35	2936,4	4	1,38	1,45	Орторомбичес
[CuL <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	21,36	18,68	14,06	5610,0	6	1,15	1,31	Орторомбичес
[CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> O	15,1	13,61	10,11	2077,7	4	1,88	1,90	Орторомбичес
[CuL <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	16,07	14,08	15,5	3507,0	4	1,51	1,60	Орторомбичес

В табл.16 приведены вычисленные значения параметров элементарных ячеек, а также число формульных единиц в ячейке и некоторые другие структурные параметры параметров кристаллических решеток исследованных координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

## ГЛАВА IV. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

### 3.5. Исследование процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в растворах 0,1–7,0 моль/л HCl при 273-338 К

Процесс окисления тиопирина (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона) в растворе 6 моль/л HCl в интервале температур 273-338К был изучен в работе [19]. Было установлено, что тиопирин окисляется до соответствующего дисульфида с потерей одного электрона. Показано, что процесс окисления обратим и формальный потенциал окисления тиопирина при 298 К равен 129,96 мВ. Проведенные исследования относятся только к раствору 6 моль/л HCl. Известно, что окислительный потенциал зависит от многих факторов, в том числе и pH-раствора. В этой связи, в настоящей работе была поставлена задача исследовать процесс окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в растворах 0,1-7,0 моль/л HCl, установить обратимость процесса окисления, найти значения формального потенциала системы при разных pH.

С целью экспериментального подтверждения обратимости процесса окисления тиопирина до соответствующего дисульфида в растворе создавали различную концентрацию окисленной и восстановленной форм путем окисления части тиопирина 0,05 N раствором йода, а также HCl, а затем измеряли потенциал системы. Постоянное значение начального потенциала устанавливалось в зависимости от температуры опыта через 1,5 часа, затем, систему титровали раствором тиопирина. В качестве примера проведены данные по определению стандартного потенциала системы, состоящей из 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и её окисленной формы в среде 7 моль/л HCl при 298 К.

**Таблица 17. Экспериментальные данные по определению формального потенциала системы R-S-S-R/R-SH, где: R-SH-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 7 моль/л HCl при 298 К**



$E_{\text{рав}}, \text{ мВ}$	$V_{\text{общ}}, \text{ мЛ}$	[RSH]	[RS-SR]	$\text{Lg} \frac{[\text{RS} - \text{SR}]}{[\text{RS}]^2}$
221,1	25,25	0,0009901	0,00049505	2,70329138
218,3	25,45	0,0010609	0,00049111	2,63982684
216,0	25,65	0,0011306	0,00048728	2,58115796
214,4	25,85	0,0011992	0,00048351	2,52660374
213,1	26,05	0,0012668	0,00047980	2,47564643
209,1	26,25	0,0013333	0,00047614	2,42785980
207,3	26,45	0,0013989	0,00047254	2,38288881
205,4	26,85	0,0015270	0,00046550	2,30024316
203,2	27,25	0,0016514	0,00045867	2,22580806
199,0	27,65	0,0017722	0,00045203	2,15816956
197,2	28,25	0,0019469	0,00044243	2,06715965
194,5	29,25	0,0022222	0,00042731	1,93716574
192,2	30,25	0,0024793	0,00041318	1,82746943
189,3	31,25	0,0027200	0,00039996	1,73287875
186,5	32,25	0,0029457	0,00038756	1,64994909
184,2	33,25	0,0031579	0,00037590	1,57627963
183,0	34,25	0,0033577	0,00036493	1,51013148
182,0	35,30	0,0035461	0,00035457	1,45020568
181,0	36,30	0,0037241	0,00034479	1,39550706
180,0	37,30	0,0038926	0,00033554	1,34525685

На основе данных таблицы 17, а также по результатам потенциометрического титрования этой системы при температурах 273-338 К построены зависимости равновесного потенциала системы E от  $\text{lg} \frac{[\text{RS} - \text{SR}]}{[\text{RS}]^2}$ , которые представлены на рисунке 26.

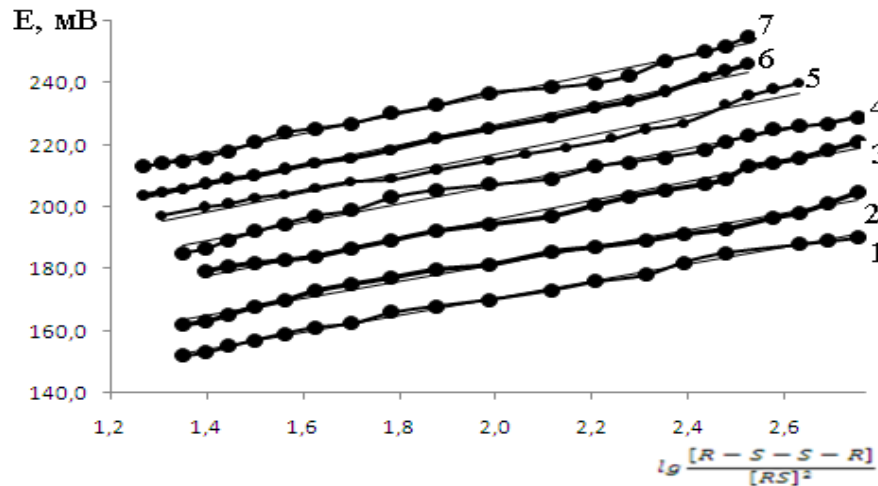


Рисунок 26. График зависимости равновесного потенциала (E) от логарифма окислительно–восстановительной системы R-S-S-R/R-SH, где: R-SH- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 7 моль/л HCl при температурах: 1-273; 2-288; 3-298; 4-308; 5-318; 6-328; 7-338 К

Графики зависимостей  $E_i = f(\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2})$  при всех температурах имеют линейный характер с углом наклона от 26,97 до 33,93 мВ, что свидетельствует об обратимости процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Точные значения реального потенциала  $E^0$ , коэффициента в уравнении Нернста, а также величин их доверительных интервалов для системы R-S-S-R/RSH были получены путем обработки экспериментальных данных регрессионным методом с использованием коэффициента Стьюдента  $\alpha=0,95$ . Аналогичным методом были найдены величины  $E^0$  и  $\text{tg}\alpha$  для системы R-S-S-R/RS.

В таблице 19 представлены вычисленные регрессионным методом величины  $E^0$  и  $\text{tg}\alpha$  для системы R-S-S-R/RS, где: RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в интервале температур 273-338 К и средах 0,1–7,0 моль/л HCl. С целью более полного описания реакции обратимого окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его дисульфида были вычислены изменения термодинамических характеристик этого процесса. Термодинамические параметры вычислены с помощью следующих формул:

$$\lg K = \frac{E^0 nF}{2.303RT} \quad (6); \quad \Delta G = -2.303 \cdot RT \lg K \quad (7); \quad \Delta H = \frac{2.303RT_1 \cdot T_2 (\lg K_2 - \lg K_1)}{T_2 - T_1} \quad (8);$$

$$\Delta S = \frac{2.303RT \lg K + \Delta H}{T} \quad (9).$$

Вычисленные значения  $\lg K_p$  и термодинамические функции процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в среде 7 моль/л HCl при 273-338 К, в качестве примера, представлены в таблице 18.

Таблица 18. Значения  $E^0$  и  $tg\alpha$  для системы R-S-S-R/R-S, где: R-S- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в средах 0.1-7.0 моль/л HCl при интервале температур 273-338 К

1	Т, К	0,1 моль/л		0,5 моль/л		1 моль/л		2 моль/л	
		$E^0$ , мВ	$tg\alpha$	$E^0$ , мВ	$tg\alpha$	$E^0$ , мВ	$tg\alpha$	$E^0$ , мВ	$tg\alpha$
2	273	85,27±1,23	27,12±0,61	74,72±1,69	27,01±0,85	85,27±1,23	27,12±0,61	74,72±1,69	27,01±0,85
3	288	93,23±1,17	28,24±0,58	89,94±1,45	28,78±0,72	93,23±1,17	28,24±0,58	89,94±1,45	28,78±0,72
4	298	94,36±1,3	29,91±0,65	94,38±1,79	29,66±0,88	94,36±1,3	29,91±0,65	94,38±1,79	29,66±0,88
5	308	97,59±2,55	30,86±1,27	95,12±1,43	30,41±0,72	97,59±2,55	30,86±1,27	95,12±1,43	30,41±0,72
6	318	102±2	31,22±1,17	97,11±0,49	31,84±1,49	102±2	31,22±1,17	97,11±0,49	31,84±1,49
7	328	102,78±2,36	32,92±1,44	106,55±2,88	32,77±1,1	102,78±2,36	32,92±1,44	106,55±2,88	32,77±1,1
8	338	110,76±3,08	33,74±1,53	110±2,89	33,87±1,44	110,76±3,08	33,74±1,53	110±2,89	33,87±1,44

1	Т, К	3 моль/л		4 моль/л		5 моль/л		7 моль/л	
		$E^0$ , мВ	$tg\alpha$	$E^0$ , мВ	$tg\alpha$	$E^0$ , мВ	$tg\alpha$	$E^0$ , мВ	$tg\alpha$
2	273	90,8±1,4	27,71±0,7	94,2±2,57	27,46±1,29	90,8±1,4	27,71±0,7	94,2±2,57	27,46±1,29
3	288	95,4±0,93	28,55±0,46	96,14±2,11	28,4±1,11	95,4±0,93	28,55±0,46	96,14±2,11	28,4±1,11
4	298	103,2±2,59	29,98±1,27	102±1,95	29,82±1,03	103,2±2,59	29,98±1,27	102±1,95	29,82±1,03
5	308	109,5±1,55	30,84±0,76	108±1,92	30,34±1,08	109,5±1,55	30,84±0,76	108±1,92	30,34±1,08
6	318	115,8±1,84	31,75±0,92	118,66±1,85	31,36±0,91	115,8±1,84	31,75±0,92	118,66±1,85	31,36±0,91
7	328	124,5±1,08	32,55±0,56	130,77±2,42	32,71±1,33	124,5±1,08	32,55±0,56	130,77±2,42	32,71±1,33
8	338	173,8±4,02	33,37±2,01	138,52±0,78	33,26±0,41	173,8±4,02	33,37±2,01	138,52±0,78	33,26±0,41

**Таблица 19. Термодинамические характеристики процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в среде 7 моль/л HCl при температурах 273-338 К**

T, К	$E^0$ , мВ	lgK	$\Delta G$ , кДж/мол	$\Delta S$ , Дж/мол	$\Delta H$ , кДж/мол
273	116,5	4,30	-22,48	-	-
288	125,8	4,41	-24,27	15,27402	179,49
298	137,5	4,65	-26,53	40,75388	225,81
308	146,5	4,79	-28,27	25,2251	173,70
318	156,2	4,95	-30,14	29,38618	187,21
328	163,2	5,01	-31,49	12,8152	135,10
338	171,9	5,12	-33,17	23,57688	167,91

Из приведенной таблицы видно, что величина Энергия Гиббса имеет отрицательное значение, свидетельствующее о самопроизвольном протекании процесса. Величина энталпия имеет положительное значение, при этом изменения его величины проходят через минимум. Можно предположит, что благоприятным условием для протекания процесса является при более высоких температурах, который имеет большее значение.

Установление обратимости окислительно- восстановительной системы R-S-S-R/RSH , где: RSH – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в средах HCl различной концентрации позволило нам исследовать процессы комплексообразования меди(II) с указанным лигандом в приведенных условиях.

#### 4.2. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 7 моль/л HCl при 273-338К

В качестве исходных веществ использовали  $CuCl_2 \cdot H_2O$  марки «ч.д.а.» и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, который был синтезирован в соответствии с методикой, описанной в работе [16]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003М1. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.1$  °С. Потенциал определяющим электродом служила окислительно-восстановительная

система, созданная на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы. Различную концентрацию форм лиганда создавали окислением его части с 0.1 N раствором  $J_2$ . Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный. Расчет равновесной концентрации 1-Ф-2,3-ДП-5-Т в каждой точке титрования проводили по уравнениям (1) и (2).

Титрование окислительно-восстановительной системы  $[R-S-S-R]/[RS]$ , где: RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, проводили с помощью бюреток, в которых находился раствор  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  в среде 7 моль/л HCl.

В качестве примера представлены экспериментальные данные по определению функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl при 298K.

Таблица 20

Функция образования комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

$\Delta E$	$C_{1-ФТ} \cdot 10^{-3}$	$C_{Cu} \cdot 10^{-3}$	$\bar{n}$	$-Lg[1-ФТ]$
1	2	3	4	5
29,0	0,00984405	0,00155945	4,2772422	2,49840795
37,0	0,00976789	0,00232108	3,2106603	2,63532105
44,0	0,00969290	0,00307102	2,5842449	2,75531783
60,0	0,00961905	0,00380952	2,2785677	3,02743163
79,0	0,00954631	0,00453686	2,0057652	3,35024276
100,0	0,00947467	0,00525328	1,7661844	3,70684810
138,0	0,00940410	0,00595903	1,5706428	4,35079754
162,0	0,00936920	0,00630798	1,4825219	4,75728429
167,0	0,00933457	0,00665434	1,4006186	4,84260511
173,0	0,00930018	0,00699816	1,3273248	4,94482627
179,0	0,00926606	0,00733945	1,2612774	5,04704448
183,0	0,00923218	0,00767824	1,2013826	5,11545315
190,0	0,00919854	0,00801457	1,1470002	5,23456885
196,0	0,00913201	0,00867993	1,0515538	5,33756512
204,0	0,00906643	0,00933573	0,9707945	5,47435665
211,0	0,00893805	0,01061947	0,8414278	5,59577647
217,0	0,00881326	0,01186736	0,7424790	5,70024944

227,0	0,00863248	0,01367521	0,6311522	5,87378319
234,0	0,00834711	0,01652893	0,5049394	5,99940613
237,0	0,00808000	0,01920000	0,4207877	6,05717840
245,0	0,00782946	0,02170543	0,3606852	6,19924475

Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе потенциометрического титрования по мере увеличения объема добавляемого раствора  $\text{CuCl}_2$  к титруемому, содержащий лиганд потенциал окислительно-восстановительной системы возрастает. Построенные по данным потенциометрического титрования кривые образования представлены на рисунке 27.

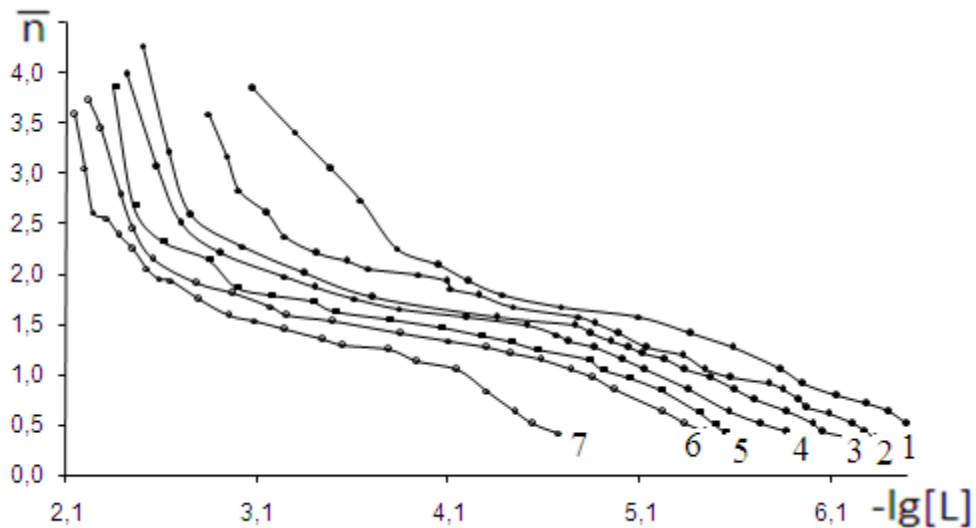


Рисунок.27. Кривые образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом комплексов меди(II) в среде 7 моль/л  $\text{HCl}$  при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7)

По кривым образования были найдены приближенные численные значения четырех ступенчатых констант при (табл. 21).

Таблица 21. Оценённые методом Бьеррума величины  $\lg K_i$  1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионых комплексов меди (II) в среде 7 моль/л  $\text{HCl}$  при 273-338К

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	$6,50 \pm 0,03$	$5,21 \pm 0,045$	$3,73 \pm 0,036$	$3,25 \pm 0,042$
288	$6,22 \pm 0,05$	$4,81 \pm 0,075$	$3,19 \pm 0,044$	$2,87 \pm 0,037$
298	$6,00 \pm 0,08$	$4,67 \pm 0,032$	$2,86 \pm 0,024$	$2,60 \pm 0,049$

308	5,74±0,03	4,43±0,056	2,70±0,031	2,49±0,053
318	5,48±0,07	3,95±0,085	2,53±0,015	2,37±0,059
328	5,34±0,09	3,64±0,077	2,47±0,023	2,21±0,086
338	4,55±0,10	3,20±0,094	2,33±0,018	2,15±0,066

Константы устойчивости, определенные методом Беррума имеют лишь оценочный характер, поэтому они уточнены этих с использованием уравнения:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4}, \quad (10)$$

где:  $\beta$ —общая константа устойчивости; [L]-равновесная концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона;  $\bar{n}$ - функция Бьеррума.

Таблица 22. Уточнённые константы образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиольных комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl при интервале 273-338К.

T, K	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>2</sub>	lgK <sub>3</sub>	lgK <sub>4</sub>
273	6,59±0,04	5,21±0,034	3,94±0,055	2,93±0,096
288	6,26±0,045	4,78±0,026	3,48±0,07	2,51±0,086
298	6,05±0,061	4,60±0,049	3,13±0,053	2,21±0,087
308	5,79±0,045	4,40±0,02	3,03±0,071	2,08±0,10
318	5,51±0,051	4,0±0,045	2,84±0,06	1,94±0,10
328	5,36±0,098	3,74±0,075	2,70±0,070	1,85±0,075
338	4,65±0,05	3,30±0,04	2,51±0,030	1,72±0,10

Как видно из данной таблица видно, что все ступенчатые константа образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Cu(II) с повышением температура уменьшаются. Эти данные свидетельствуют об экзотермичности процесс комплексообразования комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион. Температурный фактор поразному влияет на значений ступенчатые констант образований. Так, величина lgK<sub>1</sub> при увеличении температуры от 273-338К уменьшаются от 6,59 до 4,65, то есть в 1,42 раз, lgK<sub>2</sub>—уменьшаются от 5,21 до 3,30 то есть в

1,58 раз. Величины  $\lg K_3$  и  $\lg K_4$  в указанные температурном интервале уменьшаются соответственно в 1,57 и 1,70 раз.

Сравнение полученных в настоящей работе данных по устойчивости комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl данными, полученными по устойчивости аналогичных комплексов в среде 6 моль/л HCl показывает, что при 298К величины  $\lg K_i$  при понижении концентрация HCl на 1 моль/л возрастают.

С использованием величин констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции процесса образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-тионом. При этом,  $\Delta H$  находили по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K_i = f(1/T)$  (рис.28), величину изменения энтропии – по отрезку, отсекаемому на оси ординат этой прямой энергия Гиббса согласно уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

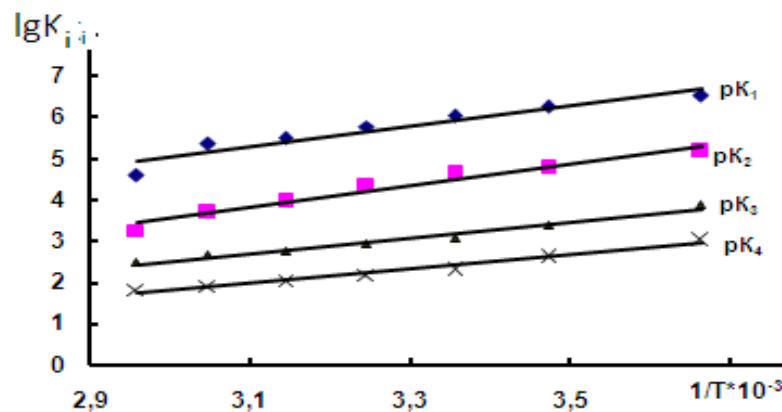


Рисунок 28. Зависимость  $\lg K_i = f(1/T)$  для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl.

В таблице 19 представлены оцененные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе  $\text{CuCl}_2$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в интервале температур 273-338К.



Таблица 23. Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p$ , кДж/мол	$\Delta G_p$ , кДж/мол	$\Delta S_p$ , Дж/мол·К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-19 \pm 4$	$-38,8 \pm 0,5$	$-65 \pm 9$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-51 \pm 5,5$	$-25,38 \pm 0,3$	$-85 \pm 3,87$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-36 \pm 6$	$-18,4 \pm 0,6$	$-62 \pm 2$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-59 \pm 7$	$-10,89 \pm 0,2$	$-16 \pm 6,4$

Из данных таблицы 23 видно, что с увеличением числа координированных молекул лиганда значения  $\Delta G$  закономерно возрастает, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул лиганда во внутреннюю сферу комплексов.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны мольные доли и построены диаграммы распределений всех комплексных форм, образующихся в системе  $\text{CuCl}_2$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в интервале температур 273-338K. В качестве примера на рисунке 29. Приведена диаграмма распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) при 298K.

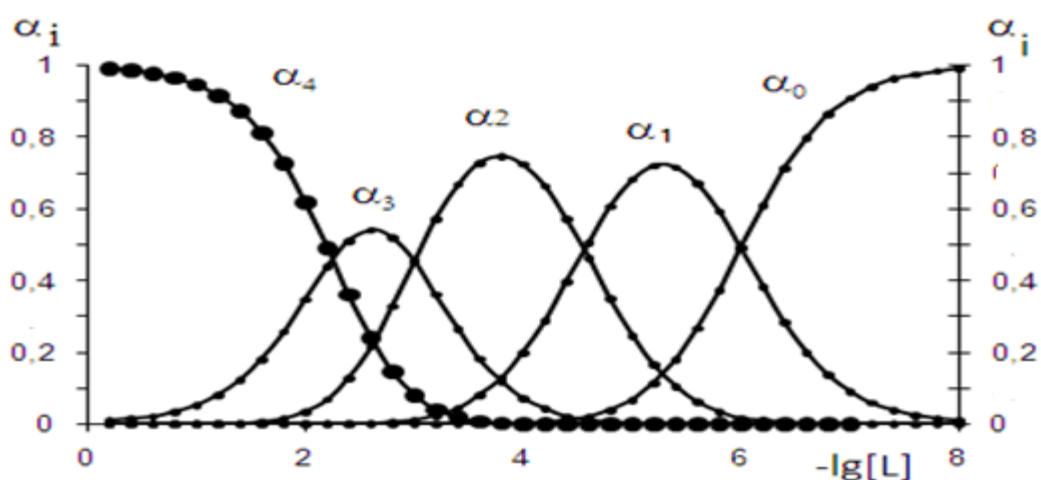


Рисунок 29. Диаграмма распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 298K.

298 К. Кривые относятся к молярным долям:  $\alpha_0$ -[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_1$ -[CuL(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_2$ -[CuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_3$ [CuL<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_4$ -[CuL<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

Найденные из диаграммы распределения величины максимумов выхода комплексных форм для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) при 298 К приведены в таблице 24.

Таблица 24. Максимумы выхода комплексных форм меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпи-разолин-5-тионом в среде 7моль/л HCl при 298 К

Комплексное соединение	-Lg[L]						
	273	288	298	308	318	328	338
[CuL(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	5,8	5,6	5,2	5,2	4,8	4,6	4,2
[CuL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	4,8	4	3,8	3,8	3,4	3,2	3
[CuL <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	3,4	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2
[CuL <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	0,8	0,6	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2

Данные таблицы 24 показывает, что с увеличением число координированный молекулалиганда  $\alpha_i^{\max}$  смещается в сторону больших значений равновесной концентрации лиганда.

#### 4.3. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 6моль/л HCl при 273-338К

Титрование окислительно-восстановительной системы [R-S-S-R]/[RS], где:RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, проводили с помощью бюреток, в которых находился раствор CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в среде 6 моль/л HCl. В качестве примера получение экспериментальные результаты по комплексообразования меди(II) с указанным лигандом при 273К представлены в таблице 25.

Таблица 25. Функция комплексообразования комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 298 К

ΔE, mV	C <sub>L</sub> , моль/л	C <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> , моль/л	$\bar{n}$	-lg[L], моль/л
32,350	0,009805825	0,001941748	3,618048541	2,555878933
36,450	0,009767892	0,002321083	3,189072998	2,626024173
44,450	0,009730250	0,002697495	2,966006748	2,762089085

49,650	0,009692898	0,003071017	2,697161678	2,850821495
61,850	0,009655832	0,003441683	2,551250329	3,057873897
70,450	0,009619048	0,003809524	2,360919069	3,204071197
92,250	0,009582543	0,004174573	2,231481230	3,573389077
121,550	0,009564394	0,004356061	2,176071020	4,069067803
147,450	0,009546314	0,004536862	2,097312259	4,507274486
163,750	0,009528302	0,004716981	2,016507574	4,783208588
174,450	0,009510358	0,004896422	1,940091345	4,964483363
180,650	0,009492481	0,005075188	1,868692125	5,069692459
186,450	0,009474672	0,005253283	1,802278931	5,168139464
191,950	0,009439252	0,005607477	1,682357644	5,261920972
195,050	0,009404097	0,005959032	1,577312744	5,315131494
198,450	0,009369202	0,006307978	1,484623153	5,373409998
200,950	0,009334566	0,006654344	1,402201778	5,416472531
206,450	0,009266055	0,007339450	1,262079955	5,511040371
212,350	0,009198543	0,008014572	1,147422650	5,612357839
215,650	0,009132007	0,008679928	1,051836861	5,669715166
219,550	0,009066427	0,009335727	0,970957669	5,737203119
222,050	0,009001783	0,009982175	0,901619847	5,781015234
225,350	0,008938053	0,010619469	0,841530033	5,838338961
230,350	0,008813264	0,011867365	0,742547119	5,925908613
234,850	0,008691910	0,013080895	0,664398109	6,004984277
238,850	0,008573854	0,014261460	0,601131555	6,075567110
244,050	0,008347107	0,016528926	0,504959030	6,169284378
249,250	0,008080000	0,019200000	0,420804990	6,264243927
253,650	0,007829457	0,021705426	0,360693490	6,345458353

На основании данные потенциометрический титрования построенный кривые образования комплексов  $\text{Cu(II)}$  с 1-фенил-2,3-диметипиразолин-5-тионом при 273-338 К представлены на рисунке 30.

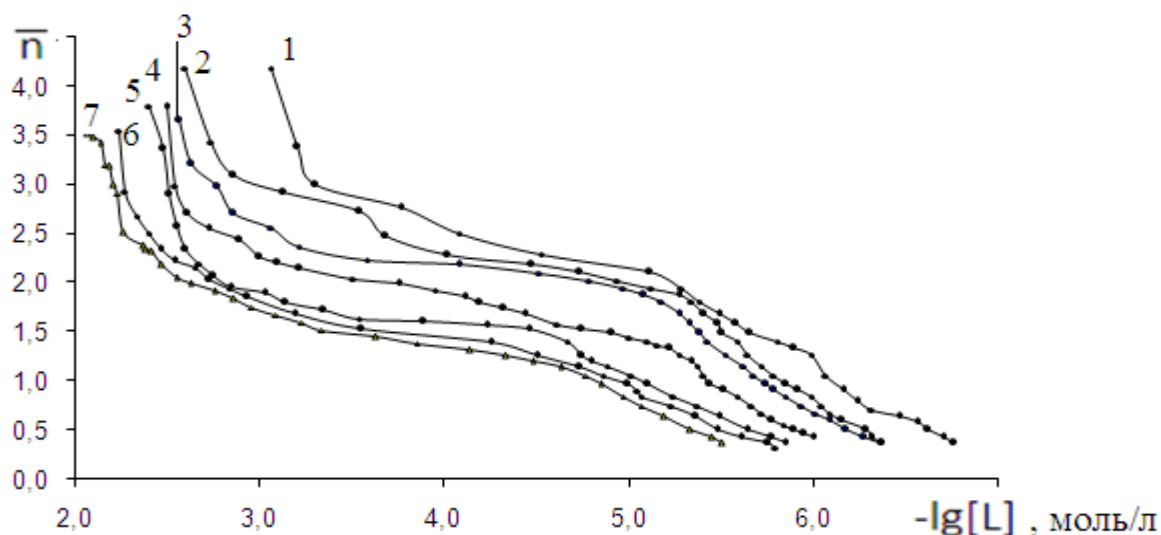


Рисунок 30. Кривые образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7)

Из рисунке 30 видно, что в процессе взаимодействия Cu(II) с 1-фенил 2,3-диметилпиразолин-5-тион при повышении температуры практически неизменяя свою форму, равновесие смещается в сторону больших значений 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. При температурах 273-338К последовательно образуются четыре комплексных форм. Оценены величины  $K_i$  при полувцелых значениях  $\bar{n}$ , которые представлены в таблице 26.

Таблица 26. Величины  $K_i$  1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) оценённые методом Бьеррума а в среде 6 моль/л HCl при 273–338К

T, К	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	6,630±0,053	5,640±0,036	4,080±0,064	3,190±0,098
288	6,290±0,054	5,500±0,027	3,670±0,052	2,730±0,087
298	6,180±0,068	5,370±0,019	3,110±0,048	2,590±0,091
308	5,900±0,047	4,850±0,016	2,790±0,043	2,510±0,065
318	5,650±0,035	4,500±0,018	2,570±0,049	2,460±0,077
328	5,490±0,046	3,710±0,037	2,400±0,058	2,250±0,073
338	5,040±0,055	2,530±0,041	2,200±0,067	2,070±0,098

Из данных таблица 26 видно, что все ступенчатые константа устойчивост с повышений температура уменьшается, что свидетельствуют об экзотермичности процесс комплексообразования. Можно отметить, что температурная фактор по-разному влияет на логарифмы ступенчатый константа устойчивости координационных соединений. Так, величина  $\lg K$  при увеличении температуры от 273 до 338К уменьшается 1,31 раз, а  $\lg K_2$ ,  $\lg K_3$  и  $\lg K_4$ -соответственно в 2,22; 1,85 и 1,54 раза. Эта данных свидетельствуют о том, что температурная фактор по-разному влияет на образование ступенчатых констант меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Анализ отношений ступенчатых констант образований при 298К показывает, что величина  $K_1$  превосходит величину  $K_2$  в 5.75 раз, величина  $K_2$  по сравнению с величиной  $K_3$  имеет в 294.8 раз большее значение, а третья константа образования превосходит четвертую в 2.18 раз. Кривая образования комплексов характеризуется тремя участками, которые соответствуют определенным интервала равновесных концентраций 1-фенил-2.3-диметилпиразолин-5-тиона. Первый участок охватывает интервал со значениями  $-\lg[L]$  равным 6.5-5.02, второй 5.02-3.16, а третий 3.16-2.37. Эти данные свидетельствуют о том, что в наибольшей степени между собой отличаются величины  $K_2$  и  $K_3$ .

Попытки уточнить величин экспериментально найденных констант образований методом последовательных приближений с использованием всех четырёх констант не увенчались успехом. Это вероятно связано с тем, что при малых значениях разности  $C_L-[L]$  оценка четвертой константы образования сопряжена со значительными погрешностями опыта. В этой связи, нами в качестве примера проведены уточнены данные при 298К, значения трёх первых констант образования, оказались следующими:  $K_1=5.154 \cdot 10^5$ ;  $K_2=3.841 \cdot 10^5$ ;  $K_3=6.36 \cdot 10^2$ . После уточнения установлено, что в наибольшей степени изменяется величина  $K_1$ , а в наименьшей  $K_3$ .

Кроме того, нами уточнены константы образования с использованием формулы (10). По полученным данным построены кривые образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. (рис.31).

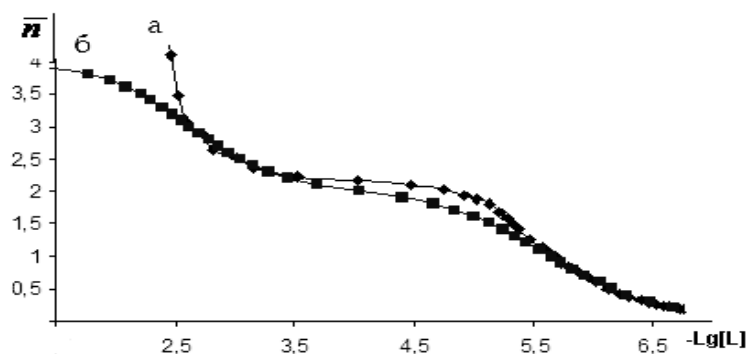


Рисунок 31. Кривые образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: а- по экспериментальным данным; б-после обработки данных.

Найденные величины ступенчатых констант образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) из уточненной кривой образования были следующими (таб. 27).

Таблица 27. Уточнённые константы образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиолиных комплексов меди(II) в среде 6 моль/лНСI при интервале 273-338К.

Т,К	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$
273	$6,72 \pm 0,038$	$5,58 \pm 0,025$	$4,16 \pm 0,041$	$3,07 \pm 0,096$
288	$6,42 \pm 0,053$	$5,38 \pm 0,036$	$3,75 \pm 0,056$	$2,62 \pm 0,082$
298	$6,30 \pm 0,046$	$5,24 \pm 0,027$	$3,30 \pm 0,032$	$2,39 \pm 0,091$
308	$5,98 \pm 0,047$	$4,77 \pm 0,019$	$3,04 \pm 0,064$	$2,24 \pm 0,123$
318	$5,72 \pm 0,084$	$4,44 \pm 0,039$	$2,87 \pm 0,073$	$2,13 \pm 0,078$
328	$5,51 \pm 0,079$	$3,74 \pm 0,043$	$2,64 \pm 0,037$	$1,93 \pm 0,084$
338	$5,04 \pm 0,053$	$2,81 \pm 0,044$	$2,25 \pm 0,063$	$1,72 \pm 0,077$

Сравнение уточненных значений ступенчатых констант образования при 298К для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) с аналогичными константами образования оксохлоро-тиопириновых комплексов рения(V) ( $K_1^* = 1.23 \cdot 10^5$ ;  $K_2^* = 2.75 \cdot 10^4$ ;  $K_3^* = 9.54 \cdot 10^3$ ;  $K_4^* = 2.57 \cdot 10^3$ ) показывает, что устойчивость комплексов изменяется не по единой закономерности. Так, величина  $K_1^*$  медных комплексов превосходит величину

$K_1^*$  рениевых координационных соединений в 11.7 раз, а величина  $K_2^*$  4.9 раз. Наоборот, величины  $K_3^*$  и  $K_4^*$  рениевых комплексов по сравнению с  $K_3^*$  и  $K_4^*$  медных соответственно в 8.7 и 15.9 раз имеют большие значения. Общая константа устойчивости медных комплексов  $\beta_4$  равно  $3.46 \cdot 10^{16}$ , а рениевых—  $8.29 \cdot 10^{16}$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что общая константа устойчивости рениевых комплексов в 2.4 раза превосходит таковую медных координационных соединений.

На рисунке 32 представлена зависимость величин  $pK_i$  от количества присоединённых молекул лиганда (i).

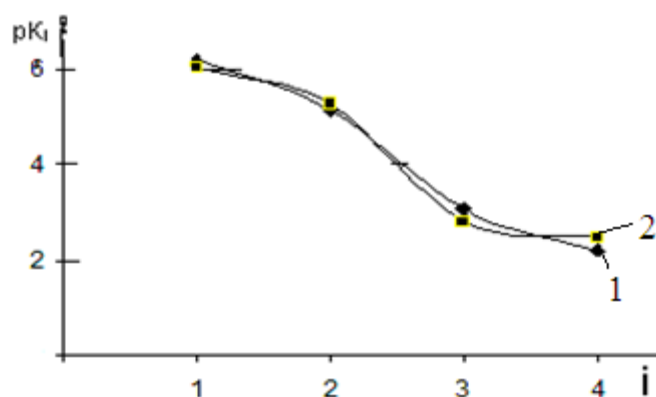


Рис.32. Зависимость  $pK_i=f(i)$  для комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Кривые относятся к данным: 1-экспериментальным; 2-уточненным

Из рисунка 32. видно, что с увеличением i количества координированных молекул лиганда происходит уменьшение величин  $pK_i$ , что вероятно связано со стерическими препятствиями при вхождении последующих его молекул.

С использованием величин констант устойчивости построены графики зависимости  $\lg K=f(1/T)$ , и рассчитаны термодинамические функции процесса образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температурах 273-338К.

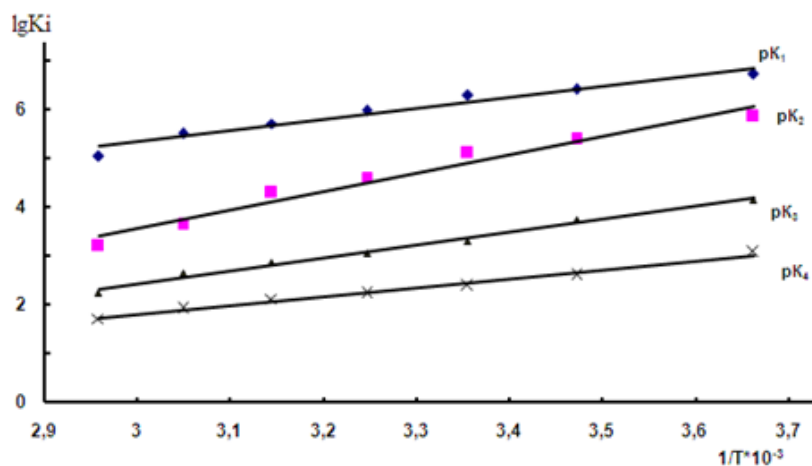


Рисунок 33. Зависимость  $\lg K_i = f(1/T)$  для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К.

В таблице 28 представлены оцененные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе  $\text{CuCl}_2$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион-6 моль/л HCl при интервале 273-338 К.

Таблица 28. Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 6 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-43,89 \pm 4,7$	$-35,10 \pm 0,59$	$-29,5 \pm 0,89$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-73,79 \pm 6,3$	$-27,97 \pm 0,37$	$-153,71 \pm 3,1$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-50,48 \pm 5,3$	$-19,23 \pm 0,65$	$-104,86 \pm 4,5$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-34,6 \pm 7,85$	$-14 \pm 0,38$	$-69,25 \pm 2,8$

Как видно из данных таблицы 28, что с увеличением числа координированных молекул лиганда значения  $\Delta G$  закономерно возрастают, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующей его молекулы во внутреннюю сферу комплексов.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм



образующихся в системе  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ –1-фенил-2,3-диметиопиразолин-5-тион. В интервале температур 273–338К. В качестве примера на рисунке 33 приведена диаграмма распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 6 моль/л HCl при 298 К.

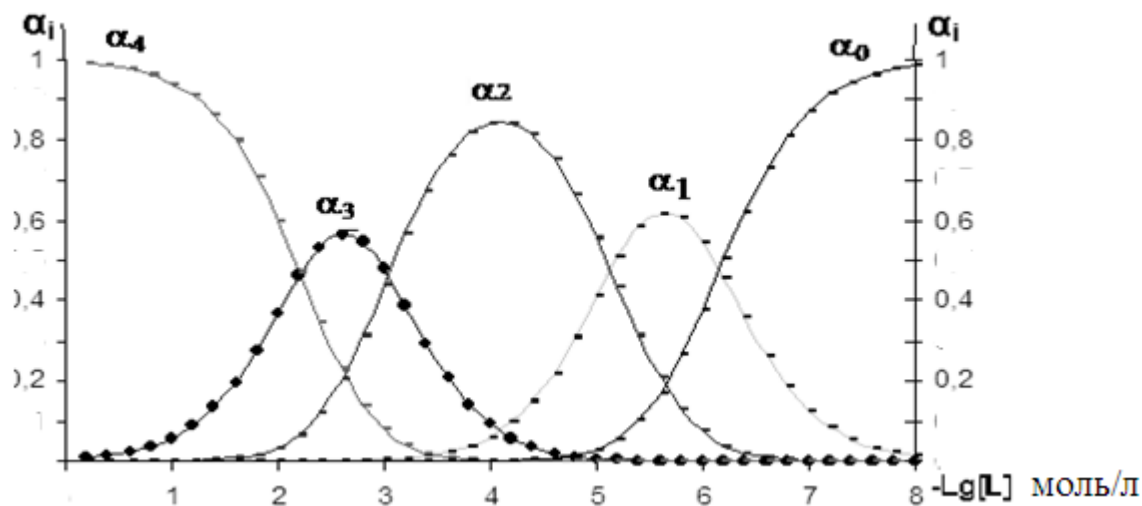


Рисунок 34. Диаграмма распределения хлоро–1-фенил-2,3-диметиопиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 6 моль/л HCl при 298 К.Кривые относятся к мольным долям;  $\alpha_0$ - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $\alpha_1$ - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $\alpha_2$ - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  $\alpha_3$ - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $\alpha_4$ - $[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

Таблица 29

Максимумы выхода комплексных форм меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/лHCl при 273-338К

Комплексное соединение	-Lg[L]						
	273	288	298	308	318	328	338
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	6,2	6	5,8	5,6	5,2	4,6	4,2
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	5	4,6	4,4	4	3,6	3,2	3
$\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	3,6	3,2	2,8	2,6	2,4	2,2	2
$\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	1,4	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,2

Из данных представленной таблицы видно, что с увеличением числа координированных молекул лиганда  $\alpha_i^{\text{max}}$  смещается в сторону больших значений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

**4.2. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5,0 моль/л HCl при 273-338 К.**

В качестве примера в таблице 30 представлены экспериментальные данные по определению функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl при 298 К.

**Таблица 30. Значения функции образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298 К.**

$\Delta E$ , мВ	$C_L \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$C_{Cu^{2+}} \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$\bar{n}$	$-\text{Lg}[L]$ , моль/л
29.5	9.82	1.75	3.83	2.510
31.4	9.80	1.94	3.56	2.540
33.5	9.78	2.13	3.35	2.570
37.4	9.76	2.32	3.22	2.640
41.7	9.75	2.50	3.11	2.710
44.7	9.71	2.88	2.77	2.760
47.3	9.69	3.07	2.65	2.810
52.4	9.67	3.25	2.58	2.890
58.4	9.65	3.44	2.51	2.999
67.2	9.63	3.62	2.46	3.148
77.9	9.62	3.81	2.00	3.330
82.8	9.60	3.99	2.31	3.413
153.3	9.58	4.17	2.29	4.605
167.2	9.56	4.35	2.19	4.840
176.2	9.54	4.53	2.10	4.993
183.9	9.52	4.71	2,02	5.123
193.4	9.49	5.07	1.86	5.285
200.1	9.45	5.43	1.74	5.399
205.7	9.42	5.78	1.63	5.494
212.4	9.37	6.31	1.48	5.609
218.1	9.30	6.99	1.32	5.707
223.3	9.23	7.67	1.20	5.796
229.5	9.10	8.84	1.03	5.902
235.8	8.96	10.30	0.87	6.014
239.9	8.87	11.20	0.789	6.085
246.2	8.63	13.60	0.631	6.198
254.9	8.34	16.50	0.505	6.352

263.3	8.08	19.20	0.420	6.501
269.0	7.82	21.70	0.360	6.604
275.7	7.52	24.7	0.304	6.726

Экспериментальные данные показали, что в процессе потенциометрического титрования системы R-S-S-R/RS, где: RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, по мере увеличения объема добавляемого раствора  $\text{CuCl}_2$  равновесный потенциал возрастает, что указывает на участие в процессе комплексообразования молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а не его окисленной формы. Построенные по данным потенциометрического титрования кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в указанных условиях при различных температурах представлены на рисунке 35.

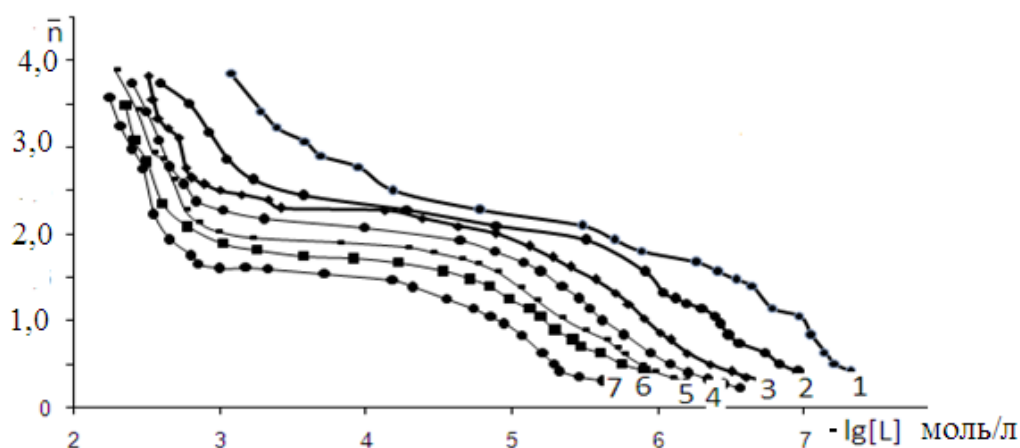


Рисунок 35. Кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л  $\text{HCl}$  при температурах: 1-273, 2- 288, 3- 298, 4-308, 5-318, 6-328 и 7-338 К.

Из рисунка 35 видно, что изменение температуры мало влияет на форму кривых образования, но при её возрастании наблюдается их смещение в сторону больших значений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. В процессе комплексообразования меди(II) с указанным органическим лигандом последовательно образуются четыре комплексные частицы состава:  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ ;  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ ;  $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$ ;

$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ . Рассчитанные величины  $pK_i$  для комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  представлены в таблице 31.

**Таблица 31. Величины  $pK_i$  1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 5 моль/л  $\text{HCl}$  при 273-338 К**

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	7,21±0,086	6,45±0,016	3,80±0,037	3,21±0,096
288	6,71±0,077	5,95±0,031	3,34±0,052	2,83±0,078
298	6,35±0,057	5,59±0,043	3,01±0,063	2,50±0,086
308	6,08±0,064	5,30±0,033	2,70±0,049	2,30±0,071
318	5,88±0,047	4,95±0,019	2,50±0,041	2,29±0,078
328	5,75±0,071	4,71±0,022	2,48±0,038	2,26±0,084
338	5,30±0,048	3,72±0,014	2,46±0,036	2,25±0,110

Константы образования были определены графическим способом, для их уточнения проведена обработка полученных данных с помощью уравнения (10). По уточненным равновесным концентрациям лиганда построена зависимость  $\bar{n} = f \lg[L]$ , а затем, определены величины ступенчатых констант устойчивости при  $\bar{n} = 0,5$ ;  $\bar{n} = 1,5$ ;  $\bar{n} = 2,5$ ;  $\bar{n} = 3,5$ . В таблице 32 приведены уточненные значения констант 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$ .

**Таблица 32. Уточнённые величины  $pK_i$  1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 5 моль/л  $\text{HCl}$  при 273-338 К.**

T, K	$pK_1^*$	$pK_2^*$	$pK_3^*$	$pK_4^*$
273	7,27±0,11	6,75±0,088	3,84±0,071	2,75±0,088
288	6,75±0,088	5,66±0,130	3,40±0,097	2,44±0,100
298	6,51±0,12	5,41±0,073	3,27±0,088	2,29±0,097
308	6,14±0,070	5,03±0,090	3,01±0,097	2,07±0,110
318	5,99±0,061	4,82±0,100	2,97±0,097	1,98±0,110
328	5,85±0,088	4,55±0,044	2,72±0,100	1,80±0,110
338	5,67±0,044	3,94±0,063	2,62±0,044	1,70±0,120

Из данных таблицы 32 вытекает, что температурный фактор по разному влияет на ступенчатые константы образования. Так, величина  $K_1/K_2$  при повышении температуры от 298 до 338 К непрерывно возрастает от 12.57 до 53.67. Наоборот, отношение  $K_2/K_3$  уменьшается от 138 до 20.89, что касается отношения  $K_3/K_4$ , то зависимость этой величины от температуры имеет экстремальный характер. Она от 9.58 (298 К) возрастает до 9.77 (318 К), затем, снижается до 8.32 (338 К).

Сравнение полученных в настоящей работе данных по устойчивости комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5,0 и 6,0 моль/л HCl показывает, что при 298 К величины  $pK_i$  при понижении концентрации HCl на 1 моль/л возрастают. Однако, такое понижение концентрации HCl неодинаково влияет на значения ступенчатых констант образования комплексов. Так, величина  $K_1$  при этой температуре увеличивается от  $1.73 \cdot 10^6$  до  $3.23 \cdot 10^6$ , а  $K_2$  от  $1.54 \cdot 10^5$  до  $2.57 \cdot 10^5$ . Значение  $K_3$  и  $K_4$  возрастают в меньшей степени, то есть от  $1.62 \cdot 10^3$  до  $1.86 \cdot 10^3$  и от  $1,94 \cdot 10^2$  до  $2.18 \cdot 10^2$ , соответственно.

Ранее авторами работы [19] было изучено комплексообразование рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl в интервале температуры 273–338 К. Для сравнения, а также корреляции констант устойчивости двух металлов (Re(V), Cu(II) ) с одним тем же лигандом, в таблице 33 представлены величины  $pK_i$ .

**Таблица 33. Величины  $pK_i$  оксохлоридных комплексов рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl**

T, K	$pK_1^*$	$pK_2^*$	$pK_3^*$	$pK_4^*$	$pK_5^*$
273	6,04±0,044	5,21±0,044	4,61±0,027	4,0±0,100	3,33±0,036
288	5,80±0,012	5,00±0,070	4,45±0,052	3,87±0,076	2,65±0,032
298	5,58±0,092	4,85±0,063	4,31±0,053	3,73±0,098	2,33±0,092
308	5,40±0,088	4,61±0,083	4,12±0,070	3,55±0,073	2,22±0,036

318	5,15±0,087	4.33±0,10	3,88±0,053	3,31±0,100	2,02±0,120
328	4,95±0,100	4.21±0,063	3,70±0,035	3,11±0,061	1,90±0,088
338	4,55±0,087	3.86±0,096	3,0±0,052	2,60±0,052	1,84±0,042

Сравнение данных таблиц 32 и 33 показывает, что строгой закономерности в изменении величин ступенчатых констант устойчивости медных и рениевых комплексов не наблюдается. Так, при 298 К величины  $K_1$  и  $K_2$  медных комплексов превосходят  $K_1$  и  $K_2$  рениевых комплексов соответственно в 8.50 и 3.64 раза, и, наоборот,  $K_3$  и  $K_4$  медных комплексов по сравнению с  $K_3$  и  $K_4$  рениевых комплексов уменьшаются в 0.346 и 0.910 раза.

Поскольку в среде 5 моль/л HCl рений(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом образует пять комплексные формы, а медь – четыре, поэтому для сравнения их относительной устойчивости вычислены при всех температурах общая константа образования комплексов из четырёх. При этом, обнаружено что,  $\lg\beta_4$  рениевых комплексов в интервале 298–338 К превосходят  $\lg\beta_4$  медных в несколько раз. Однако,  $\lg\beta_4(\text{Re})/\lg\beta_4(\text{Cu})$  наибольшее значение имеет при 308 К и превосходит 27.3 раза.

Корреляция полных констант образования комплексов меди(II) и рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (рис. 36) показывает, что зависимость  $\lg\beta_{4(\text{Cu})} = f(\lg\beta_{4(\text{Re})})$  имеет практически прямолинейный характер, что свидетельствует об октаэдрическом окружении ионов металлов.

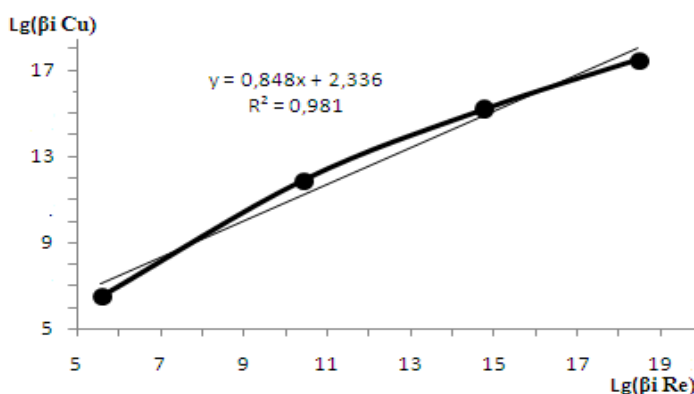


Рисунок 36. Корреляционная зависимость констант устойчивости комплексов меди(II) и рения(V) при температуре 298 К.

С использованием уточненных величин констант устойчивости комплексов рассчитаны термодинамические функции процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 5 моль/л HCl с использованием вышеописанных методов.

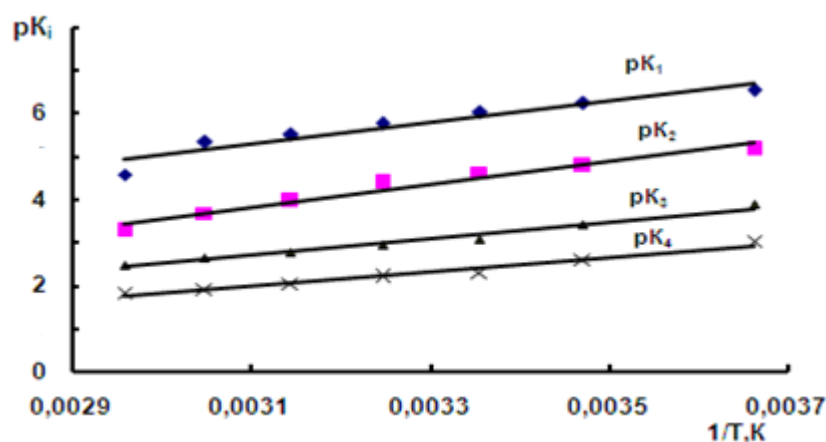


Рисунок 37. Зависимость  $pK_i=f(1/T)$  для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl.

В таблице 34 представлены оцененные значения термодинамических функций процессов образования всех комплексных форм в системе  $[Cu(H_2O)_6]Cl_2$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион при 273-338 К.

**Таблица 34. Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 5 моль/л HCl.**

Состав ком.-са	$\Delta H$ , кДж/мол	$\Delta G$ , кДж/мол	$\Delta S$ , Дж/мол·К
$[CuL(H_2O)_5]^{+2}$	$-43 \pm 5,9$	$-37 \pm 0,68$	$-21 \pm 0,54$
$[CuL_2(H_2O)_4]^{+2}$	$-68 \pm 6,7$	$-30 \pm 0,42$	$-125 \pm 2,37$
$[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$	$-32 \pm 4,65$	$-18 \pm 0,51$	$-46 \pm 0,82$
$[CuL_4(H_2O)_2]^{2+}$	$-53 \pm 8,51$	$-13 \pm 0,56$	$-146 \pm 0,24$

Из таблицы 34 видно, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона значение  $\Delta G$  закономерно увеличивается, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих его молекул во внутреннюю сферу комплекса.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны мольные доли и построены диаграммы распределения всех комплексных форм, образующихся в системе  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -1-фенил-2,3-диметиопиразолин-5-тион-5 моль/л HCl в интервале температур 273–338 К.

В качестве примера на рисунке 38 приведена диаграмма распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II).

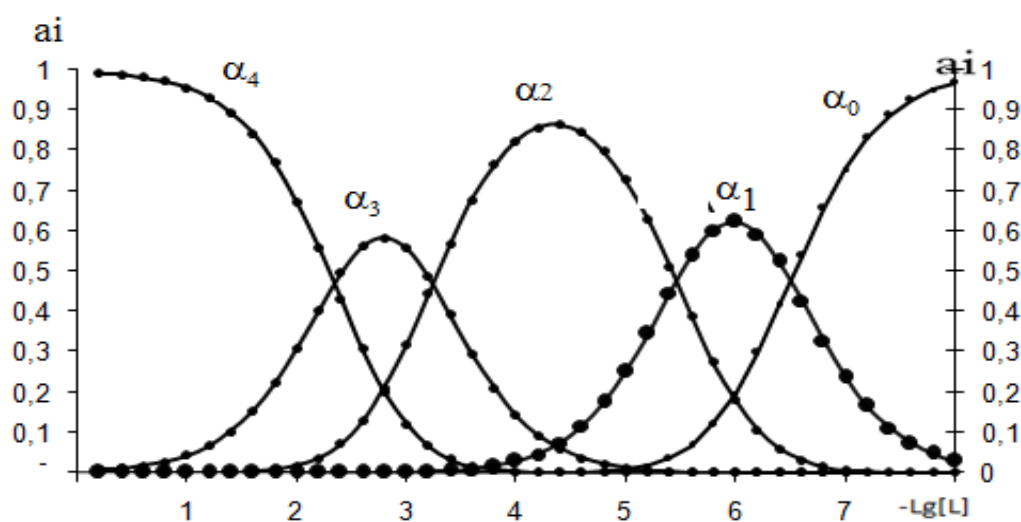


Рисунок 38. Диаграмма распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl при 298 К. Кривые относятся к мольным долям (%) комплексов:

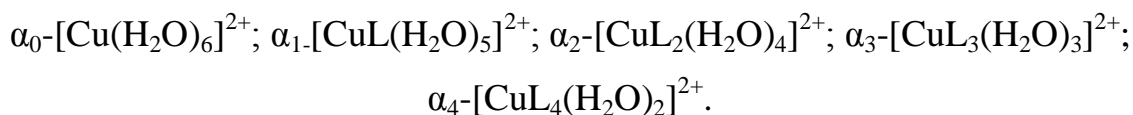


Таблица 35. Максимумы выхода комплексных форм меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 273-338К

Состав комплекса	$-\text{Lg}[\text{L}]$ при $\alpha_i^{\text{max}}$				
	298		298		298
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	6.0	5.6	5.4	5.2	4.8
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	4.4	4.0	3.8	3.6	3.2



$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	2.8	2.6	2.4	2.2	2.2
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Рассмотрение диаграммы распределений дал возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации и температуры. Эти данные были использованы для разработки оптимальных методик синтеза комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 5 моль /л HCl.

#### 4.1. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-0,1 моль/л HCl при температурах 298-338 К

Все эксперименты проведены согласно описанной в предыдущем разделе методике. В качестве примера в таблице 36 представлены полученные экспериментальные результаты по комплексообразованию меди(II) с указанным лигандом при 298 К.

Таблица 36. Определение функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 4 моль/л HCl при 298 К.

$\Delta E$ , мВ	$C_L$ , моль/л	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , моль/л	n	$-\text{Lg}[L]$ , моль/л
45,0	0,00980583	0,00194175	4,1748120	2,76970590
49,0	0,00976789	0,00232108	3,5829468	2,83816080
54,0	0,00973025	0,00269750	3,1650398	2,92351578
60,0	0,00969290	0,00307102	2,8493853	3,02577084
72,0	0,00965583	0,00344168	2,6342440	3,22944258
77,0	0,00961905	0,00380952	2,3978427	3,31478795
90,5	0,00954631	0,00453686	2,0412720	3,54463086
121,0	0,00947467	0,00525328	1,7870613	4,06181768
145,0	0,00943925	0,00560748	1,6772671	4,46831048
159,0	0,00940410	0,00595903	1,5748209	4,70576711
167,5	0,00936920	0,00630798	1,4830561	4,85025251
175,0	0,00933457	0,00665434	1,4011963	4,97783161
181,0	0,00930018	0,00699816	1,3277590	5,08005277
187,5	0,00926606	0,00733945	1,2616218	5,19072264
193,0	0,00923218	0,00767824	1,2017045	5,28448628
198,0	0,00919854	0,00801457	1,1471948	5,36979535

203,0	0,00913201	0,00867993	1,0516801	5,45588831
209,0	0,00906643	0,00933573	0,9708581	5,55887322
216,0	0,00893805	0,01061947	0,8414701	5,68029304
221,4	0,00881326	0,01186736	0,7425055	5,77462401
228,0	0,00863248	0,01367521	0,6311559	5,89068650
234,5	0,00834711	0,01652893	0,5049406	6,00785779
240,0	0,00808000	0,01920000	0,4207927	6,10788833
244,0	0,00782946	0,02170543	0,3606840	6,18234144

По данным представленной таблицы титрования, а также с использованием вычисленных значений функций образований при других температурах и средах нами были построены кривые зависимости функции образования комплексов от логарифма концентрации лиганда  $n=f(-\lg[L])$ , которые представлены на рисунках 39-44.

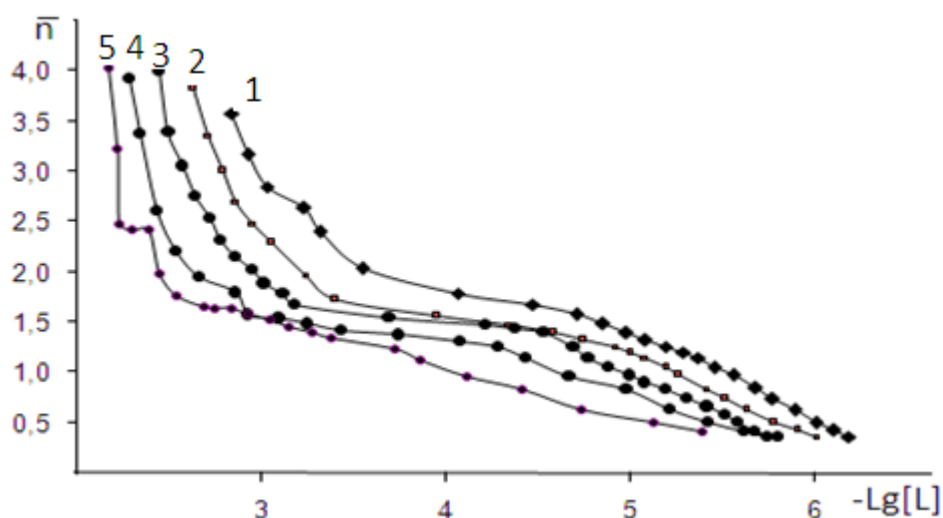


Рисунок 39. Кривые зависимости функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион-ных комплексов меди (II) в среде 4 моль/л HCl температурах: 1- 298, 2- 308, 3- 318, 4- 328 и 5- 338 К.

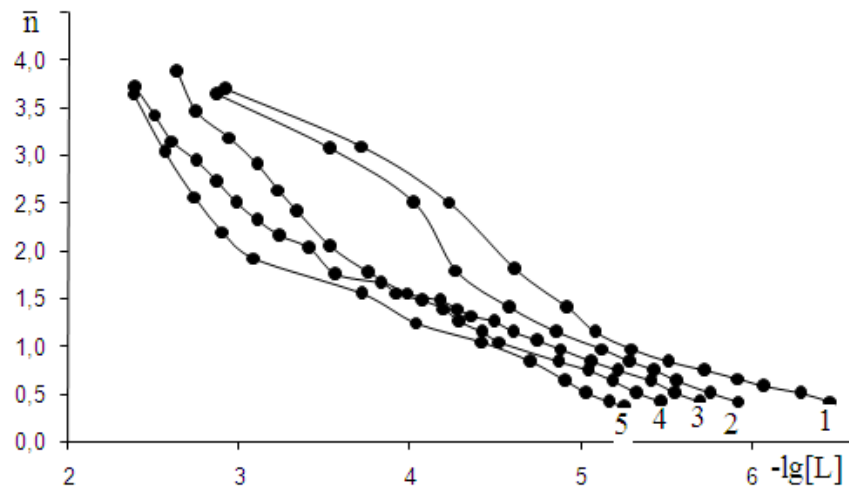


Рисунок 40. Кривые зависимости функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион-ных комплексов меди (II) в среде 3 моль/л HCl температурах: 1- 298, 2- 308, 3- 318, 4- 328 и 5- 338 К.

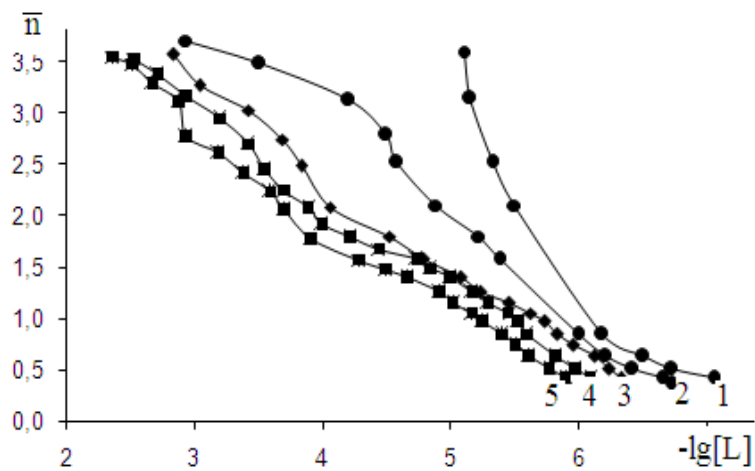


Рисунок 41. Кривые зависимости функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 2 моль/л HCl при температурах: 1- 298, 2- 308, 3- 318, 4- 328 и 5- 338 К.

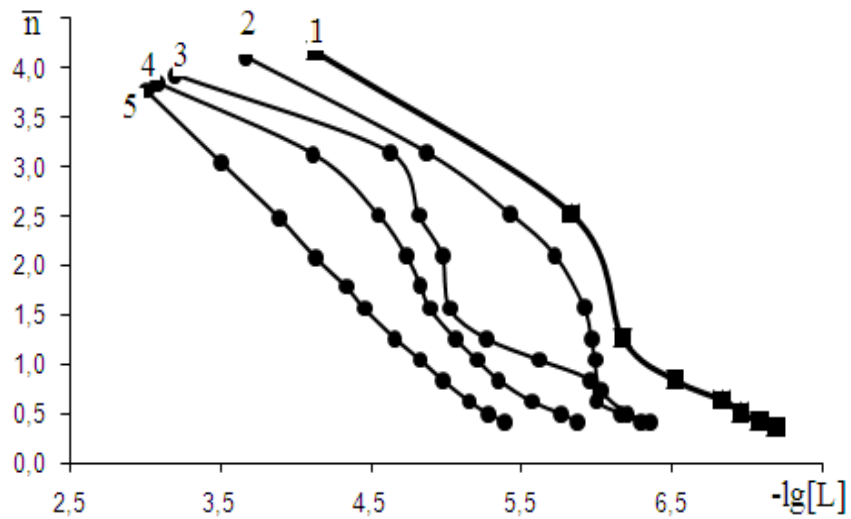


Рисунок 42. Кривые зависимости функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 1 моль/л HCl при температурах: 1- 298, 2- 308, 3- 318, 4- 328 и 5- 338 К.

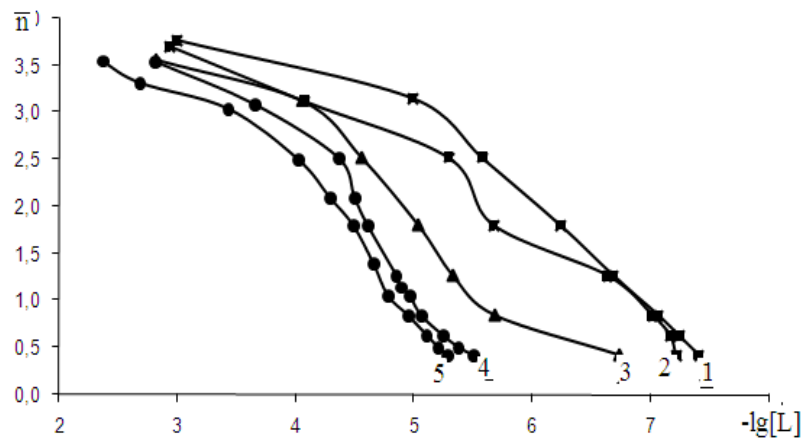


Рисунок 43. Кривые зависимости функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 0,5 моль/л HCl при температурах: 1- 298, 2- 308, 3- 318, 4- 328 и 5- 338 К.

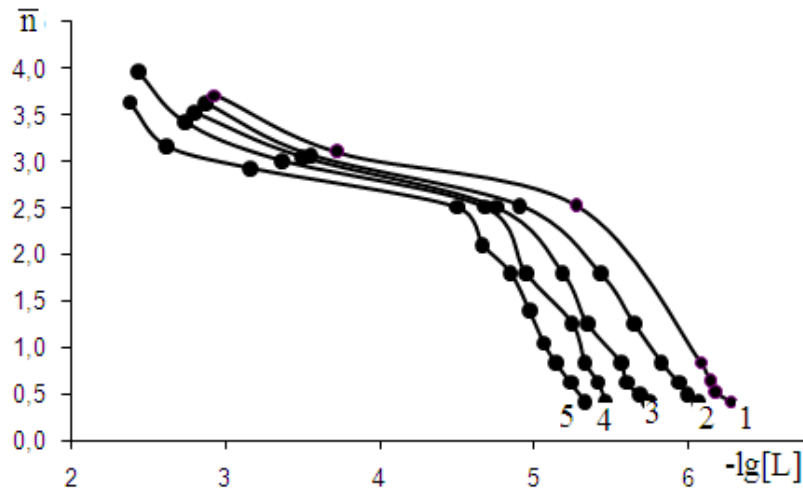


Рисунок 44. Кривые зависимости функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 0,1 моль/л HCl при температурах: 1- 298, 2- 308, 3- 318, 4- 328 и 5- 338 К.

Данные рисунке 39-44 свидетельствуют о протекании процесса ступенчатого комплексообразования в системе  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ –1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–4–0,1 моль/л HCl в интервале температур 298–338 К. Изменение температуры практически не влияет на форму кривых образования, но при её возрастании наблюдается их смещение в сторону больших значений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Оцененные методом Бьеррума при полуцелых значениях из кривых функции образования  $\bar{n} = f \lg[L]$  величины  $\text{pK}_i$  комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 4,0-0.1 моль/л HCl представлены в таблицах 37-42.

Таблица 37. Ступенчатые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 4 моль/л HCl

Т, К	$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$	$\text{pK}_3$	$\text{pK}_4$
298	$6,01 \pm 0,05$	$4,82 \pm 0,08$	$3,28 \pm 0,25$	$2,86 \pm 0,17$
308	$5,79 \pm 0,02$	$4,24 \pm 0,35$	$2,95 \pm 0,07$	$2,68 \pm 0,22$

318	5,59±0,23	4,02±0,02	2,73±0,14	2,48±0,15
328	5,45±0,31	3,20±0,35	2,46±0,11	2,32±0,23
338	5,14±0,08	3,08±0,33	2,22±0,18	2,20±0,28

Таблица 38. Ступенчатые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 3 моль/л HCl

T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
298	6,30±0,25	4,85±0,14	4,23±0,15	2,86±0,18
308	5,76±0,12	4,50±0,15	4,0±0,27	2,88±0,12
318	5,57±0,21	4,12±0,20	3,30±0,24	2,74±0,24
328	5,34±0,27	4,02±0,13	2,98±0,21	2,47±0,17
338	5,05±0,18	3,77±0,21	2,77±0,17	2,42±0,18

Таблица 39. Ступенчатые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 2 моль/л HCl

T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
298	6,74±0,15	5,82±0,18	5,35±0,19	3,30±0,22
308	6,43±0,12	5,43±0,15	4,59±0,17	2,91±0,31
318	6,25±0,17	4,91±0,27	3,83±0,22	2,89±0,26
328	5,98±0,13	4,82±0,22	3,53±0,25	2,57±0,27
338	5,78±0,22	4,45±0,31	3,30±0,20	2,47±0,30

Таблица 40. Ступенчатые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 1 моль/л HCl

T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
298	6,97±0,11	6,11±0,13	5,64±0,16	4,83±0,18
308	6,21±0,14	5,93±0,18	5,44±0,20	4,44±0,21
318	6,17±0,10	5,08±0,17	4,83±0,17	3,99±0,20
328	5,77±0,13	4,93±0,21	4,56±0,15	3,59±0,17
338	5,28±0,17	4,51±0,14	3,89±0,10	3,20±0,23

Таблица 41. Ступенчатые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 0,5 моль/л HCl

T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
298	7,35±0,081	6,49±0,13	5,60±0,13	3,86±0,20
308	7,20±0,06	6,21±0,091	5,31±0,10	3,35±0,15
318	6,54±0,095	5,20±0,14	4,58±0,11	2,97±0,17
328	5,38±0,12	4,74±0,11	4,37±0,13	2,88±0,21
338	5,21±0,092	4,61±0,08	4,02±0,09	2,43±0,23

Таблица 42. Ступенчатые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 0,1 моль/л HCl

T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
298	6,19±0,095	5,77±0,11	5,29±0,12	3,21±0,21
308	6,0±0,075	5,55±0,057	4,92±0,16	3,03±0,18
318	5,69±0,10	5,28±0,085	4,77±0,11	2,84±0,19
328	5,44±0,071	5,12±0,077	4,69±0,20	2,70±0,25
338	5,30±0,067	4,94±0,083	4,51±0,21	2,45±0,28

Данные таблицы 37-42 показывают, что величины всех ступенчатых констант устойчивости с увеличением температуры уменьшаются. Эти экспериментальные данные свидетельствуют об экзотермичности процесса образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 0,1 моль/л HCl

Для уточнения полученных констант была проведена обработка данных путем решения уравнения (10). С использованием величин констант устойчивости комплексов рассчитаны термодинамические функции процесса образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 0,1 моль/л HCl. При этом, значения  $\Delta H$  найдены по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K_i = f(1/T)$ , изменение энтропии – по отрезку,

отсекаемому на оси ординат этой прямой. Энергия Гиббса определена согласно уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

В таблицах 45-50 представлены полученные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе  $\text{CuCl}_2$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в растворах 4,0-0,1 моль/л  $\text{HCl}$ .

Таблица 43. Значения термодинамических функций процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 4 моль/л  $\text{HCl}$ .

Состав ком.-са	$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	$-40,94 \pm 7,5$	$-34,31 \pm 0,72$	$-18,93 \pm 2,01$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$-87,28 \pm 5,4$	$-27,42 \pm 0,47$	$-200 \pm 3,80$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	$-50,37 \pm 6,8$	$-18,64 \pm 0,55$	$-106 \pm 2,88$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	$-32,47 \pm 4,8$	$-16,29 \pm 0,44$	$-54 \pm 2,25$

Таблица 44. Значения термодинамических функций процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 3 моль/л  $\text{HCl}$ .

Состав ком.-са	$-\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	$35,42 \pm 0,54$	$56,55 \pm 5,7$	$70,9 \pm 2,99$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$27,38 \pm 0,46$	$51,16 \pm 6,2$	$79,81 \pm 2,51$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	$24,36 \pm 0,80$	$76,16 \pm 8,5$	$173,8 \pm 4,38$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	$18,22 \pm 0,38$	$40 \pm 4,3$	$73,14 \pm 2,11$

Таблица 45. Значения термодинамических функций процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 2 моль/л  $\text{HCl}$ .



Состав ком.-са	$-\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	$38,99 \pm 0,15$	$48,88 \pm 5,12$	$33,1 \pm 0,81$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$33,65 \pm 0,25$	$68,08 \pm 8,46$	$115,53 \pm 1,39$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	$29,89 \pm 0,55$	$93,37 \pm 7,3$	$216,35 \pm 3,06$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	$19,66 \pm 0,25$	$46,59 \pm 8,46$	$93,73 \pm 1,39$

Таблица 46. Значения термодинамических функций процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 1 моль/л HCl.

Состав комплекса	$-\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	$40,46 \pm 0,29$	$78,46 \pm 9,85$	$127,53 \pm 1,62$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$35,97 \pm 0,49$	$83,78 \pm 7,4$	$160,4 \pm 2,70$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	$32,45 \pm 0,51$	$82,73 \pm 6,7$	$168,18 \pm 2,80$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	$27,02 \pm 0,29$	$80,12 \pm 9,81$	$178,18 \pm 1,61$

Таблица 47. Значения термодинамических функций процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 0,5 моль/л HCl

Состав комплекса	$-\Delta G_p, \text{кДж/мол}$	$-\Delta H_p, \text{кДж/мол}$	$-\Delta S_p, \text{Дж/мол}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	$44,9 \pm 0,71$	$135,43 \pm 4,55$	$303,79 \pm 3,90$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$37,27 \pm 0,31$	$107,41 \pm 4,87$	$235,35 \pm 1,73$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	$31,54 \pm 0,47$	$82,50 \pm 5,68$	$170,9 \pm 2,59$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	$21,6 \pm 0,3$	$68,3 \pm 6,10$	$156,69 \pm 1,65$

Таблица 48. Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 0,1 моль/л HCl

Состав комплекса	$-\Delta G_p, \text{кДж/мол}$	$-\Delta H_p, \text{кДж/мол}$	$-\Delta S_p, \text{Дж/мол}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	$35,74 \pm 0,20$	$43,45 \pm 6,57$	$22,54 \pm 1,08$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$32,71 \pm 0,71$	$40,22 \pm 5,41$	$25,2 \pm 0,89$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	$28,20 \pm 0,12$	$36,83 \pm 7,51$	$27,42 \pm 1,65$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	$18,32 \pm 0,20$	$35,42 \pm 6,74$	$57,3 \pm 1,10$

Из данных таблицы видно, что  $\Delta H$  для всех комплексных частиц имеет отрицательные значения. Энергия Гиббса также на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Величина  $\Delta G$  при переходе от монозамещенного комплекса к четырех замещенным становится более положительной. Данный экспериментальный факт указывает на то что реакция комплексообразования протекает самопроизвольно. Анализ величин термодинамических функций показывает, что процесс комплексообразования  $\text{Cu(II)}$  с 1-фенил-2,3-ДП-ном протекает самопроизвольно с выделением тепла.

#### 4.5. Влияние концентрации $\text{HCl}$ на устойчивость и термодинамические функции комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Изучено влияние концентраций  $\text{HCl}$  на  $\text{pK}_i$  комплексов. Как видно из графиков зависимостей  $\text{pK}_i = f(C_{\text{HCl}})$ , которые представлены на рисунках 45-49, они изменяются экстримально.

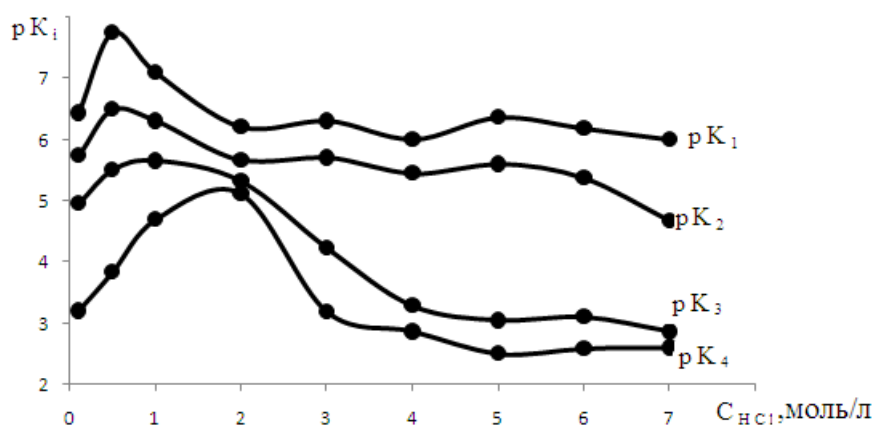


Рисунок 45. Зависимость  $pK_i$  HCl комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом от концентрации при температуре 298К

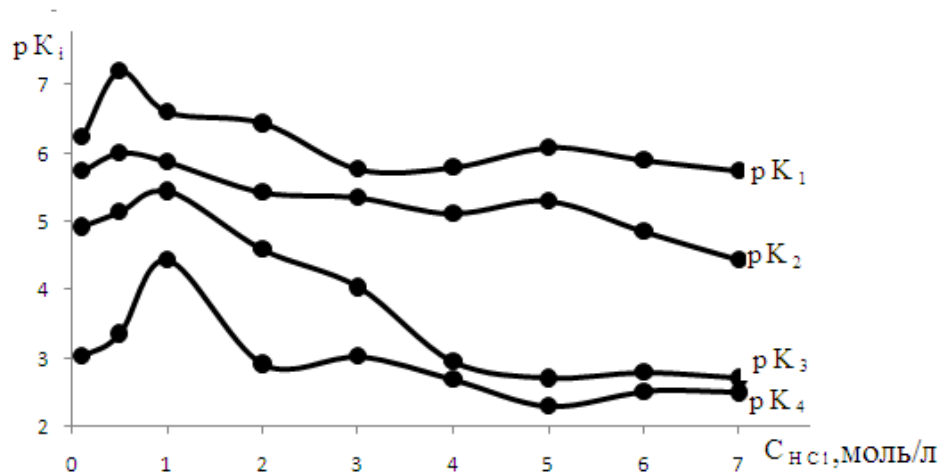


Рисунок 46. Зависимость  $pK_i$  HCl комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом от концентрации при температуре 308К

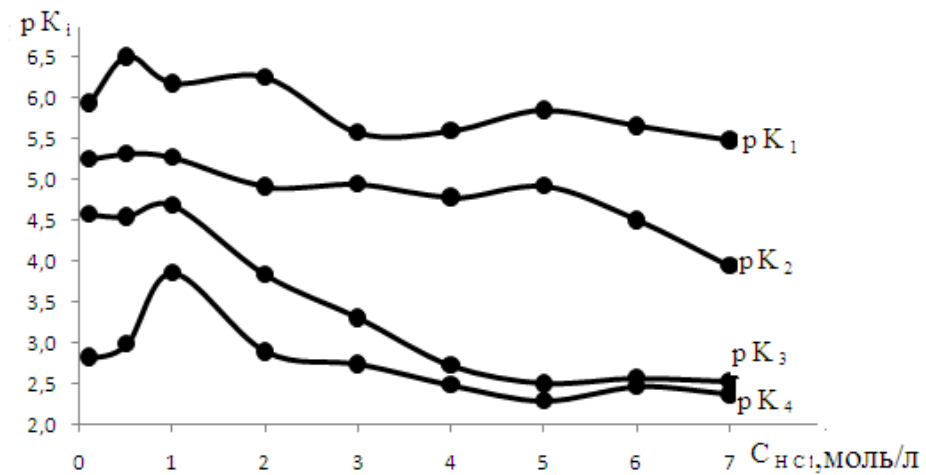


Рисунок 47. Зависимость  $pK_i$  HCl комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом от концентрации при температуре 318К

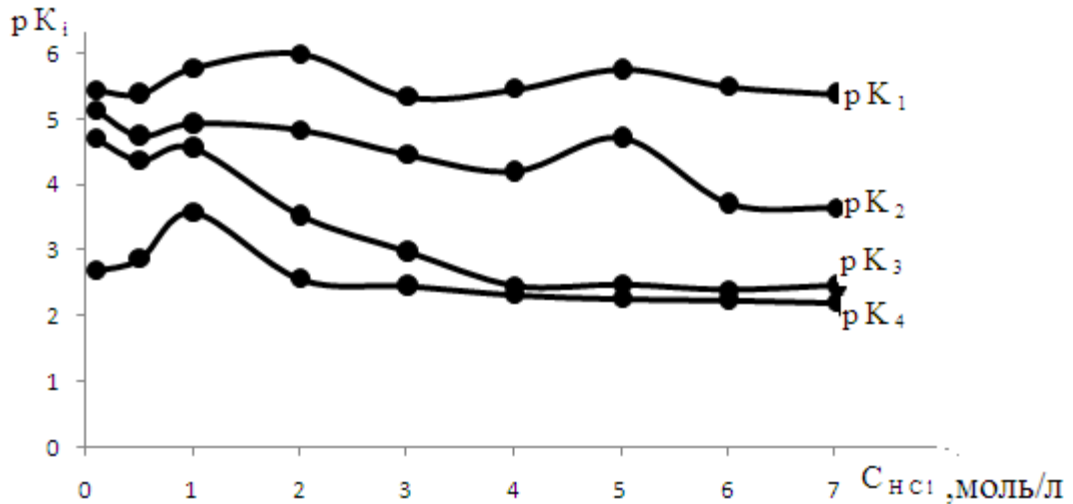


Рисунок 48. Зависимость  $pK_i HCl$  комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом от концентрации при температуре 328K

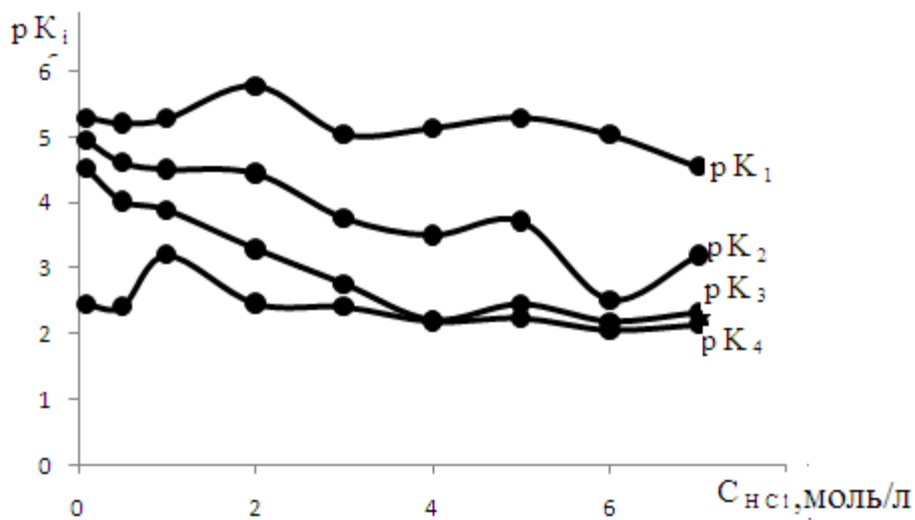


Рисунок 49. Зависимость  $pK_i HCl$  комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом от концентрации при температуре 338K

Из рисунков 45-49 видно, что в интервале температур 298-338K зависимость  $pK_i=f(C_{HCl})$  в интервале концентраций от 0,1 до 7,0 моль/л  $HCl$  имеет явно выраженный максимум. Можно предположить, что с уменьшением концентрации соляной кислоты от 0,1 моль/л до 7,0 моль/л вследствие уменьшения концентрации хлоридных ионов в растворе уменьшается конкуренция за координационное место молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к меди(II). По видимому из-за усиления

конкуренции между молекулами воды и молекулами гетероциклических органических лигандов, за место во внутренней координационной сфере.

Изучено влияние концентрации HCl на значения термодинамических потенциалов реакций образования координационных соединений (рис. 50).

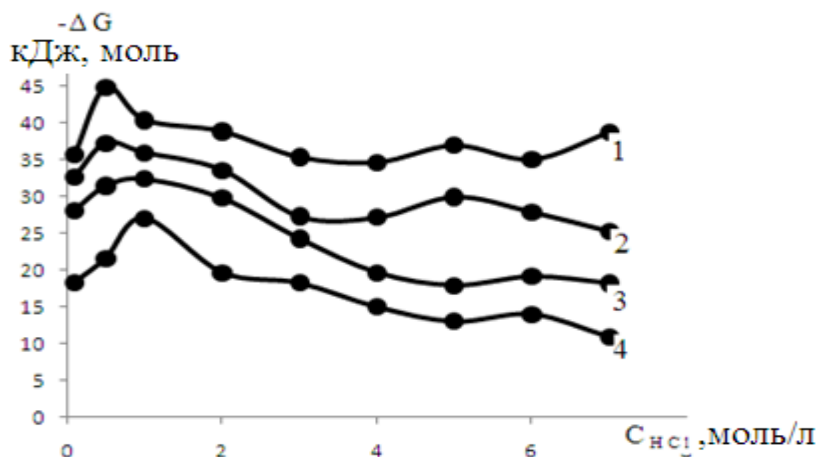


Рисунок 50. Зависимость образования  $\Delta G$  хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) от концентрации HCl. Кривые относятся к комплексам: 1- $[CuL]^{2+}$ ; 2- $[CuL_2]^{2+}$ ; 3- $[CuL_3]^{2+}$ ; 4- $[CuL_4]^{2+}$ .

Из приведенного рисунка видно, что для монозамещенной комплексной формы  $[CuL]^{2+}$  величина  $\Delta G$  при уменьшении концентрации HCl от 7,0 моль/л до 1 моль/л становится более отрицательной, а при переходе от концентрации от 1 до 0,1 моль/л HCl величина  $\Delta G$  увеличивается. Для двух, трех и четырехзамещенного комплекса  $[CuL_2]^{2+}$   $[CuL_3]^{2+}$   $[CuL_4]^{2+}$  с уменьшением концентрации HCl от 7 до 2 моль/л зависимость прямолинейная, а при переходе от 2 до 0,1 моль/л HCl, при величине 1 моль/л  $\Delta G$  увеличивается. Для реакция образования всех комплексных форм величина  $\Delta G$  имеет минимальное значение, которое свидетельствует о самопроизвольном их протекании. На рисунке 51 представлена зависимость  $\Delta H=f(C_{HCl})$ .

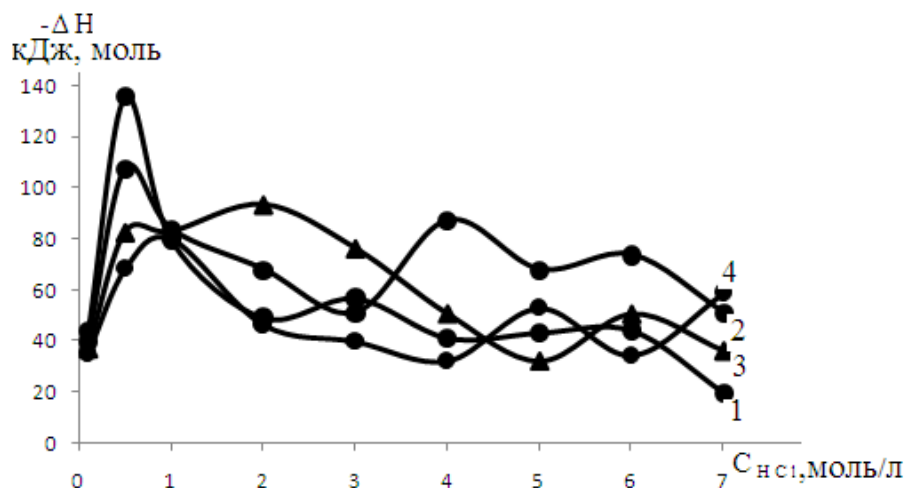


Рисунок 51. Зависимость  $\Delta H$  HCl-реакций образования-хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном комплексов меди(II) от концентрации. Кривые относятся к комплексам: 1- $[CuL]^{2+}$ ; 2- $[CuL_2]^{2+}$ ; 3- $[CuL_3]^{2+}$ ; 4- $[CuL_4]^{2+}$ .

Как видно из представленного рисунка для монозамещенной комплексной формы состава  $[CuL]^{2+}$  с изменением концентрации HCl от 7 моль/л до 0,1 наблюдается медленное возрастание, а потом уменьшается. Аналогичную закономерность можно наблюдать для двух, трех и четырех замещенных комплексов  $[CuL]^{2+}$ ,  $[CuL_2]^{2+}$ ,  $[CuL_3]^{2+}$  и  $[CuL_4]^{2+}$ . Полученные данные можно объяснить тем, что при образовании моно, двух, трех, и четырех замещенных комплексов наблюдается увеличение тепловыделения, которое показывает вероятность образования этих координационных соединений.

**ГЛАВА V. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО  
ИСПОЛЗОВАНИЯ ХЛОРО-1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-  
ТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)**

**5.3. Исследование влияния 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на светостойкость диацетат целлюлозной пленки**

Известно, что при введении различных добавок в полимерно-композиционные материалы могут меняться их физико-механические свойства. В этой связи, нами в этой част работы изучено влияние координационных соединений состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  на светостойкость диацетатцеллюлозы (ДАЦ). Комплексы синтезированы при соотношении  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : 1\text{-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом}$  равным 1:2 и 1:10 в среде 6 моль/л HCl. Раствор готовили путём растворения 8 г ДАЦ в 50 мл диметилформамида при 25<sup>0</sup>С. При изучение влияния УФ –лучей на прочность облученных образцов ДАЦ в качестве источника использовали лампу БУВ-30, 80% излучения которой составляет свет с  $\lambda=254$  нм. Интенсивность света подающего на рабочую часть образца составляла 0,17 Дж/см<sup>2</sup>·мин. При изучении фотодеструкции диацетатцеллюлозы было измерено разрывное напряжение  $\sigma_p$  до и после воздействия монохроматического УФ света. Для определения разрывной прочности образцы подвергались механическому разрушению со скоростью растяжения  $2 \cdot 10^{-4}$  м/с. Одновременно на миллиметровке была произведена запись величины  $h_\sigma$ - величина деформации и  $H_\sigma$ . По найденным значениям  $h_\sigma$  и  $H_\sigma$  определяли разрывное напряжение  $\sigma_p$  из следующего выражения.

$$\sigma_p = \frac{nkH_\sigma}{S} (1 + \varepsilon_p)$$

где:  $S$  - площадь поперечного сечения образца,  $n$  - кратность разрывной машины ( $n=6$ ),  $k$  - жесткость пружины ( $k = 4.2 \frac{H}{m}$ ). Фотодеструкция образцов проводилась при комнатной температуре на воздухе. Интенсивность поглощенного света при этом равнялось  $j_{\text{погл}} = 21 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$

В таблице 49 представлены полученные экспериментальные данные по изучению влияния различных концентраций комплексного соединения состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  на светостойкость диацетатцеллюлозной пленки от времени облучения УФ- светом с  $\lambda=254$  нм.

Таблица 49

Влияний УФ-облучения на разрывную прочность ДАЦ, содержащий различных концентрация комплекса меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Концентраций $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ , %	Разрывная прочность, кг/мм <sup>2</sup>					
	Время облучения, час					
	0	2	4	6	8	10
0,0	7,3	7,4	7,5	6,5	4,4	3,9
0,5	7,7	7,5	7,5	6	5,8	5,5
0,8	7,1	7,5	7,0	6,4	6,0	5,0
1,0	6,5	6,8	6,4	6,1	6,25	5,0
1,2	6,4	7,0	6,38	5,3	5	4,50

Из данных эта таблицы видно, что исходная разрывная прочность диацетатцеллюлозный пленок при введении двухзамещенного комплекса в пределах экспериментального разброса изменяется незначительно. Причем, на величину разрывной прочности не оказывает существенного влияния количество координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Исходная разрывная прочность при добавлении 0,5% композиционного компонента комплекса в состав ДАЦ увеличивается от 7,3 до 7,7 кг/мм<sup>2</sup> то есть 1,05 раза. Так, при введении 0,5% состава комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  в течении восьми и десяти часового УФ облучения прочность ДАЦ увеличивается от 4,4 и 3,9 до 5,8 кг/мм<sup>2</sup> и 5,5кг/мм<sup>2</sup>, то есть 1,31 и 1,41 раза.



Наибольший светостабилизирующий эффект оказывает комплекс состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  концентрации 1% от массы полимера. При этом, разрывная прочность исходного ДАЦ в течение 8 и 10 часов УФ облучения увеличивается от  $4,4 \text{ кг/мм}^2$  и  $3,9 \text{ кг/мм}^2$  до  $6,25 \text{ кг/мм}^2$  и  $5 \text{ кг/мм}^2$  то есть 1,42 и 1,14 раза. После достижения своего максимума разрывная прочность пленок из ДАЦ медленно уменьшается. Построенные на основании данных таблицы 45 кривые зависимости разрывной механической прочности при одноосном растяжении от времени УФ- облучения для исходного ДАЦ и модифицированного различными количествами комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  представлены на рис 52.

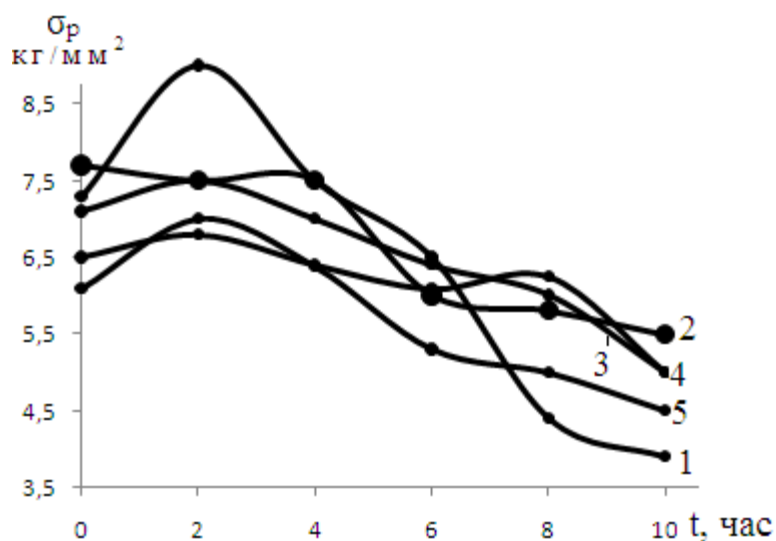


Рисунок 52. Зависимость разрывной прочности ДАЦ содержащего различные комплексы состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  от времени УФ облучения. Кривые относятся:

1-ДАЦ<sub>исх</sub>; 2-0,5%; 3-0,8%; 4-1%; 5-1,2%.

Зависимость разрывной прочности от времени облучения (рис.51) имеет экстремальный характер, причем максимум на кривых проявляется как при изменении концентрации двухзамещенного комплекса, так и времени УФ облучения. Для некоторых концентраций комплекса на этих кривых максимум проявляется при двухчасовом, а для других четырех часовом облучении.

В таблице 50 представлены полученные экспериментальные данные по изучению влияния различных концентрации комплексного соединения состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  на светостойкость диацетатцеллюлозной пленки.

Таблица 50

Действия УФ-облучения с  $\lambda=254$  нм на разрывную долговечность ДАЦ, содержащие различные концентрации комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Концентрация $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Разрывная долговечность, кг/мм <sup>2</sup>					
	Время облучения, час					
	0	2	4	6	8	10
0,0	7,30	7,50	7,50	6,50	4,40	3,90
0,5	8,80	7,50	8,00	6,10	6,20	5,70
0,8	9,40	8,50	7,60	7,10	6,40	5,90
1,0	10,00	6,80	6,40	6,20	6,30	6,10
1,2	10,40	7,30	6,50	5,30	5,20	5,00

Как видно из данных этой таблицы, что исходная разрывная долговечность ДАЦ при введении трехзамещенного комплекса в пределах концентраций 0,5-1,2% изменяется незначительно. Выстроенные на основании данных таблицы 50 кривые зависимости разрывной механической долговечности при одноосном растяжении от времени УФ-облучения для исходного ДАЦ и формаразнообразными количествами комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  представлены на рисунке 53.

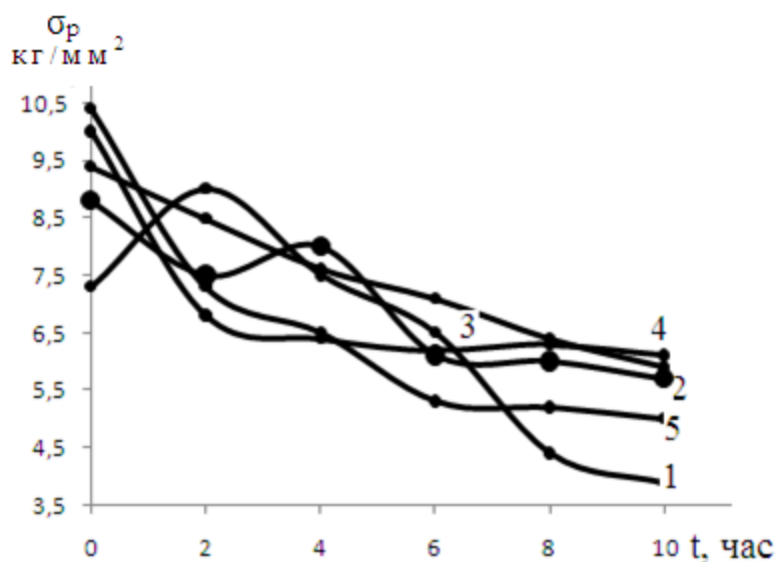


Рисунок 53. Зависимость разрывной прочности ДАЦ, содержащего различные количество комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  от времени УФ облучения. Кривые относятся: 1-ДАЦ<sub>исх</sub>; 2-0,5%; 3-0,8%; 4-1%; 5-1,2%.

При изучении зависимости разрывной прочности от времени УФ облучения при введении трехзамещенного хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного комплекса меди(II) в состав ДАЦ наблюдаются некоторые изменения. Однако, эффект стабилизации для трехзамещенного комплекса выше, чем у двухзамещенного независимо от их концентрации в составе полимера. Так, если образцы содержащие 0,5% трехзамещенный комплекс при 8-часовом облучении имеют разрывную долговечность равную 6,2 кг/мм<sup>2</sup>, то образцы ДАЦ содержащие идентичную концентрацию двухзамещенного комплекса 5,8 кг/мм<sup>2</sup>. На основании сопоставления данных таблиц 45–46 можно заключить, что с увеличением числа молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона светостойкость ДАЦ возрастает. Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом указанного состава проявляют светостабилизирующую активность, кривые зависимости  $\sigma_p=f(t)$  могут быть использованы для получения ацетатцеллюлозных материалов, обладающих улучшенными физико-механическими показателями.

Определены молекулярные массы с различным количеством добавок комплексов. При этом использован вискозиметрический метод. В опытах вискозиметрические измерения ММ пленки ДАЦ осуществили с помощью видеоизменного вискозиметра типа ВПЖ–1, позволяющего производить измерения с объемом раствора до 2 мл, что в 10 раз меньше, чем такие же приборы, выпускаемые промышленностью. Для определения характеристической вязкости раствора полимеров широкое распространение получило эмпирическое соотношение, так называемая формула Марка-

Хаувинка  $[\eta] = kM^\alpha$ , где:  $k$  и  $\alpha$ - постоянные, характеризующие систему полимер- растворитель. Образцы из ДАЦ растворяли в диметилформамиде. Значения  $k$  и  $\alpha$  для данной системы при температуре 25<sup>0</sup>С, соответственно равны  $3,35 \cdot 10^{-4}$  и 0,72. Логарифмируя уравнение Марка-Хаувинка, получаем формулу, с помощью которой определяем молекулярную массу:

$$\lg M = \frac{\lg \eta - \lg k}{\alpha}$$

Температура опытов поддерживалась постоянной в термостате СЖ МП –и 1. В таблице 51 представлены результаты подобных опытов, которые проводились, как для исходных образцов, так и образцов, содержащих различные концентрации комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 51

Влияние введения в ДАЦ различных количеств комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  на молекулярную массу полимера

Молекулярная масса ДАЦ	Концентрация комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ , %
110000	0,0
1044560	0,2
2367840	0,5
2464101	0,6
2961808	0,7
3663440	0,8
4306185	0,9
4875000	1,0

Таблица 52. Влияние введения в ДАЦ различных количеств комплекса состава  $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  на молекулярную массу полимера

Молекулярная масса ДАЦ	Концентрация комплекса $[\text{CuL}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , %
110000	0,0
1357928	0,2
2663820	0,5
2920416	0,6
3310256	0,7
3996480	0,8

4637430	0,9
5200000	1,0

Как видно из таблицы при введении в ДАЦ до 1 % состава комплекса  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  молекулярная масса образцов существенно увеличивается от 110000 до 4875000. Это свидетельствует о том, что комплекс меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом влияет на макромолекулу ДАЦ.

## **5.2. Исследование токсикологического исследования влияния комплексного соединения состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ , где 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион**

Цель проведения токсикологического исследования предусматривала определение показателей токсичности и картины итоксикации при однократном внутрижелудочном и подкожном введении хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) с разным выдам лабораторных животных.

Эксперименты проводили на 20 белых мышах массой 25-27 г и 16 беспородных белых крысах обоего пола, массой 120-130 г. Раствор комплекса хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного комплекса меди(II) вводили в дозах от 10 до 50 мг/кг массы. Каждая доза комплекса меди(II) испытывалась на 4 животных. Контрольные крысы получали соответствующий объем подсолнечного масла. Интервал наблюдения над подопытными животными при определении острой токсичности комплекса меди(II) составил 10 суток. При внутрижелудочном введении комплекса в дозах 10-50 мг/кг массы каких-либо изменений в общем состоянии животных не наблюдалось. При увеличении дозы комплекса до 0,5-2,0 мг парентеральном и оральном введении наблюдались единичные случаи летальных исходов.

При увеличении дозы препарата свыше 14 мг/кг для белых мышей и 30-50 мг/кг для белых крыс через 30-50 мин (в зависимости от пути введения) у

животных возникало возбуждение движения, учащение дыхания и повышение чувствительности к механическим, световым и звуковым раздражителям. Через 40 минут возбуждение сменялось угнетением. Гибель животных после введения токсических доз комплекса во всех случаях наступала вследствие остановки дыхания. ЛД-50 комплекса меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при внутрижелудочном введении белым мышам равнялась 920 мг/кг, белым крысам - 2300 мг/кг. Результаты проведенных исследований комплекса на лабораторных животных, приведены в таблицах 48 и 49. Опытные варианты состояли из 15-16 крыс. Комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом из-за низкой степени токсичности вводился в смеси с физиологическим раствором (1:1) дробно, по 1 мл на 25-30 г массы тела мышей или 100 г массы тела крыс через каждые 30-40 мин.

Таблица 53

Динамика показателей периферической крови белых крыс на фоне внутрижелудочного введения комплекса меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Серия опытов и дозы в мг/кг массы	Эритроциты в млн в 1 л	Гемоглобин г/л	Лейкоциты В тыс. в 1 л	Тромбоциты В тыс. в 1 л	СОЭ Мм/час
Внутрижелудочное введение комплекса состава $[CuL_2Cl_2]$ в течение 2 недель					
Контрольные физиологическая растворов -2 мг/кг	5,3±0,66	130±4,1	7,8±0,04	36,1±0,3	3,2±0,01
$[CuL_2Cl_2]$ -20 мг/кг	7,10±0,19	143,9±0,4	10,9±0,05	365±0,3	2,1±1,1
$[CuL_2Cl_2]$ -35 мг/кг	6,12±0,34	168,9±0,16	8,5±0,06	378±0,5	3,2±0,7
$[CuL_2Cl_2]$ -50 мг/кг	5,7±0,18	201±0,3	9,08±0,5	439±0,4	2,2±0,05
Внутрижелудочное введение комплекса состава $[CuL_2Cl_2]$ в течение 2 недель					
Контрольные физиологическая растворов -2 мг/кг	4,3±0,3	132±0,3	6,8±0,07	660±0,2	2,3±0,01
$[CuL_2Cl_2]$ -20 мг/кг	5,22±0,10	122,9±0,09	7,9±0,19	398±0,10	2,0±0,20
$[CuL_2Cl_2]$ -35 мг/кг	5,39±0,09	126±0,30	7,1±0,40	399±0,30	2,3±0,1
$[CuL_2Cl_2]$ -50 мг/кг	5,70±0,1	128±0,4	6,90±0,3	410±0,6	3,7±0,3

При подкожном введении комплекса общая картина отравления в сущности не отличалась от описанной выше, однако интоксикация развивалась быстрее и гибель животных наступала в более ранние сроки.

Судя по показателям ЛД-50 и ЛД-100 комплекс меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом является более токсичным для белых мышей. Возможно, это связано с введением большого объема комплекса меди(II). Низкая токсичность комплекса для лабораторных животных, возможно еще связана с тем, что соединение резко стимулирует потоотделение и диурез, вместе с потом и мочой элиминируется из организма.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 19 новых координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Состав и строения, полученных комплексов установлены данными элементного анализа, кондуктометрическим, ИК-спектроскопическим, дериватографическим и рентгенографическими исследований. Показано, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к меди(II) координируется монодентатно посредством атома серы тионной группы.
2. Исследован процесс взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах. Показано, что роданидные ионы могут замещать галогенидные ионы, но не могут вытеснять координированные молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона из внутренней сферы комплексов. Установлено, что взаимодействие газообразного NO с твёрдыми 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионными комплексами Cu(II) приводит к образования нитритокомплекса.
3. С использованием окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS- где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1—7,0 моль/л HCl при различных температурах. Оценены значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Установлено, что с возрастанием концентрации HCl величины констант устойчивости хлоридных комплексов Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом уменьшаются.
4. Корреляция полных констант образований комплексов меди(II) и рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом показывает, что зависимость  $\lg\beta_4(\text{Cu}) = f(\lg\beta_4(\text{Re}))$  имеет практически прямолинейный



характер, что свидетельствует об октаэдрическом окружении ионов металлов.

5. С использованием уточненных величин констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) методом температурного коэффициента. Установлено, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней координационной сфере значения энергии Гиббса увеличивается.
6. Установлено, что хлоридные комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом проявляют светостабилизирующий эффект в отношении диацетат целлюлозы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений/ В.И.Иванский.– М.: Высшая школа. 1978. –558 с.
2. Крупаткин И.Л. О закономерностях комплексообразования производных пиразолона с органическими регентами/Крупаткин И.Л., // В сб.: Пиразолоны в аналитической химии. Изд. Пермского госуниверситета. Пермь. – 1974.- С.49–50.
3. Долгорев А.В. Комплексообразование висмута с дитиопирилметаном/ А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак // Журн. неорг. химии.–1979. –Т. 24.– вып. 7.– С.1875–1880.
4. Долгорев А.В., Дитиопирилметан новый избирательный реагент на висмут/Долгорев А.В., Лысак Г. Я. Лукоянов А.И. // Заводск. лаб. – 1974. – Т. 40. – № 3. –С. 247.
5. Биккулова А.Т. Экстракция ртути дитиопирилметилметаном/ А.Т. Биккулова, М.Г. Лутфуллина, Г.Г. Бикаева, Ю.Ё. Никитин // Журн. неорг. химии.– 1986. –Т.31. –Вып. 1.– С.158–161.
6. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты, синтез и свойства/ Долгорев А.В., Я.Г. Лысак, Ю.Ф. Зибарова, А.П. Лукоянов //Журн. анал. химии.– 1980.– Т. 35. – Вып. 5.– С.854–861.
7. Биккулова А.Т. Нейтронноактивационный и атомно–абсорбционный методы определения ртути в сточных водах с применением производных 1–фенил–2,3–диметилпиразолон–5–тиона/ Биккулова А.Т., В.М. Иванов// Журн. анал. химии. – 1986.–Т. 12. – Вып. 2. – С.262–265.
8. Долгорев А.В. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Исследование комплексообразования дитиопирилметана с золотом, висмутом и молибденом./ А.В Долгорев, Я.Г. Лысак //Журн. анал. химии. –1974. – Т. 29. –Вып. 9. – С. 1766–1770.

9. Акимов В.К. Взаимодействие мышьяка с некоторыми производными тиопиразолона/ В.К. Акимов, Л.В. Ефремов, Г.П. Рудзит // Журн. анал. химии. – 1978. – Т. 33. – Вып. 5. – С. 934–937.
10. Долгарев А.В., Комплексообразование с дитиопирилметаном/ Долгарев А.В., Зибарова Ю. Ф. // Журн. неорг. химии. – 1979. – Т. 24. – № 12. – С. 3294-3299
11. Долгарев А.В. Статья в книге «Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси»/ Долгарев А.В., Ю.Ф. Зибарова, Я.Г. Лысак. М. – 1975. Изд. МДНТП. – С. 65–69.
12. Долгарев А.В. Дитиопирилметан – новый реагент для определения цветных и редких элементов // Долгарев А.В., Ежов В.Н., Зибарова Ю.Ф., Лукоянов А.П.//Органические реагенты в аналитической химии: Тез.докл. Киев. -1976. Ч. 1. – С. 104.
13. Долгарев А.В. Комплексообразование теллура с дитиопирилметаном/ Долгарев А.В., Зибарова Ю,Ф. //Журн. неорганич. химии.–1979.–Т.24.– Вып.12.–С.3294.
14. Алиновская Л.А. «Изучение комплексообразования скандия с бромпирогалловым красным и диантипирилметаном с помощью флотационной экстракции»/ Алиновская Л.А.// Журн. неорг. химии. – 1979. – Т. 24.–Вып. 12. – С. 3340–3343.
15. Долгарев А.В. Тиопирин и дитиопирилметан – новые аналитические реагенты. Синтез и свойства. Применение производных пиразолона в аналитической химии.// Я.Г. Лысак, Ю.Ф. Зибарова// Межвуз. сб. науч. тр. Пермь. – 1977. С.8-11
16. Биккулова А.Т. Синтез и свойства комплексов 1–фенил–2,3–диметилпиразолон–5–тиона с металлами./Биккулова А.Т.,Капина А.П., Медведева Е.А.// Журн. прикладной химии.– 1985. – № 8. – С. 1831–1833.

17. Акимов В.К. Тиопирин и некоторые его производные, как аналитические реагенты на осмий./ Акимов В.К., А.И. Бусев, Л.Я. Клиот// Журн. анал. химии. – 1977. – Т. 32. – Вып. 5. – С. 1004–1008.
18. Акимов В. К., Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением./ Акимов В. К., Зайцев Б. Е., Емельянова И. А., Клиот Л. Я., Бусев А. И. // Журн. неорг. химии. – 1976. – Т. 21. – № 12. – С. 3288–3293.
19. Бекназарова Н.С. Комплексные соединения рения (V) с тиопирином и 2-тиоксантином// автореф. дис. ... канд. хим. наук. // Н.С. Бекназарова. Душанбе. – 1998. – С 32.
20. Аминджанов А.А. Исследование процесса термического разложения тиопирина и комплексов рения (V) с ним./ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова// Координационные соединения и аспекты их применения: сб. науч. тр/ – Душанбе. – 1996. – С.82.
21. Аминджанов А.А. Исследование процесса термического разложения комплексных соединений рения (V) с тиопирином/ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова// Материалы международной научной конференции «Физика конденсированных сред». – Душанбе – 1997. – С. 29–34.
22. Рафиев Р.С. Комплексные соединения рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион / Рафиев Р.С //автореф. дис. канд. хим. наук. – Душанбе. – 2010. – С. 23.
23. А. Т. Биккулова. Биоэлементы в жизни растений. А. Т. Биккулова //Материал II международной научно-практической конференции, «Биоэлементы», Оренбург – 2007. –С 12.
24. Д. В. Крыльский, Гетероциклические Лекарственные вещества ( лекарственные вещества с гетероциклической структурой)// Д. В, Крыльский, Сливкин А. И.//Воронеж – 2007. – С. 234.
25. Фармацевтическая химия. В 2 ч. Часть 2. Специальная фармацевтическая химия – Беликов В.Г. – 1996 г. – 608 с

26. Егорова Л. С. Физико–химический анализ расслаивающихся систем вода–антипирин (тиопирин, дитиопирилметан) – трихлоруксусная кислота – ортофосфорная кислота при 25<sup>0</sup> С и их экстракционные возможности/ Егорова Л. С.// автореф. дис. канд. хим. наук. Барнаул – 2004. – С 24.
27. Чеботарёв В. К. Антипирилрубеноводородная кислота–новый потенциометрический титрант. Определение серебра и палладия/ Чеботарёв В. К., Петров Б. И., Щербакова Л. В., Агеева М. В.//Электрохим. методы анал. – М. : Изд–во ГЕОХИ РАН.– 1999. – С. 231–232
28. Чеботарёв В. К. Использование тиопирин в потенциометрическом титровании. Чеботарёв В. К., Петров Б. И., Щербакова Л. В., Агеева М. В.//Электрохим. методы анал. – М. : Изд–во ГЕОХИ РАН. – 1999.– С 254 – 255
29. А. С. Анцышкина, «Взаимодействие цистеината меди(II) с тиосемикарбазидом. Кристаллическая структура комплекса раданида меди(II) с тиосемикарбазидом»/ А. С. Анцышкина, Г.Г. Содиков, Т. В. Кокшарова, В.С. Сергиенко, Д. А. Голуб, // Журнал неорг. химии.– 2012. – Том 57.– №2. –С. 210–215.
30. М. Д. Ревенко, «Синтез и строение координационных соединений меди(II) с тио–и 4–фенилтиосемикарбазонами 8–хинолинальдегида»/М. Д. Ревенко, П. Н. Боурош, И.Д. Коржа, Ю. А. Симонов .// Журнал неорг. химии. –2010. – Том. 55. – №9. – С 1470–1481.
31. Поткин В.И., Новые комплексы меди(II) с 1,2–азольными лигандами и их биологическая активность/ Поткин В.И., Лавренова Л.Г., Лидер Е.В., Петкевич С. К., Зубенко Ю.С., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Тимофеева В.А., Головченко Л.А.// Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии II молодёжной

- конференции–школы «Физико–химические методы в химии координационных соединений» 6–11 июня. – 2011. – Суздаль.–С 398.
32. Арион В. Б., «Координационные соединения железа(II), никеля, меди(II) и цинк с бис–тиосемикарбазонам ацетилацетона»/Арион В. Б., Гэрбэлэу Н. В., Индриган К. М.// Журн. неорг. химии.– 1985г. – Том 30. – Вып.1. – С. 126–131.
33. С. В. Лапшин, « Комплексообразование меди(II) с ампициллином , амоксициллином и цефалексином»/С. В. Лапшин, В. Г. Алексеев.// Журн. неорг. химии.– 2009. – Том.54.– Вып7. – С. 1127–1130.
34. К. Б. Яцимирский, Введение в бионеорганическую химию. К. Б. Яцимирский .Издательство «Наукова Думка» Киев. – 1976.– С. 144.
35. Л. А. Кочергина, «Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с L–фенилаланином в водном растворе»/Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова.// Координ. химия. –2008. Том 34. – Вып.8. –С. 619–625.
36. Н. В. Самарина, «Исследование комплексообразования ионов меди(II) с полидентатными пиразолсодержащими лигандами»/ Н. В. Самарина, А.С. Патапов , Г.А. Домина, А. И. Хлебников.// Ползуновский Вестник – 2009.–Вып. №3. – С. 8–10.
37. В. Ю. Гусев, «Комплексообразование меди(II) с 1.1–диэтил–2–бензоилгидразином»//В. Ю. Гусев, Е.В. Байгачева, А. В. Радущиев.// Журнал.неорг.химии. – 2007. – Том 52. Вып. №7.– С. 1089–1093.
38. Попель А. А., «Взаимодействие ионов меди(II) с гидразином изовалериановой кислоты» Попель А. А., Троицкая А. Д., Щукин В. А., Лучкина С.А.// Журн. неорг. химии.– 1982. – Том.27. Вып.1. – С. 123–127.
39. С.Н. Балотин, «Исследование комплексообразования хлорида меди с  $\alpha$ –аминокислотами в водном растворе по данным спектров ЭПР»С.Н. Балотин, А.В. Ващук, В. Т. Понюшкин.// Журн.Общ.химии. – 1966. – Том 66. Вып.8.– С.1360–1363.

40. А. С. Саркисян, «Изучение комплексообразования хлорида и нитрата меди(II) диэтилсульфоксиде методом УФ–спектроскопии» А. С. Саркисян, М.В. Беллуян, Ш. А. Маркарян. //Естественные науки – 2007.– С.51–56.
41. Т. В. Ковальчук, «Комплексообразование ионов Cu(II), Ni(II), и Zn(II) с производными пространственно экранированных серосодержащих дифенолов»/ Т. В. Ковальчук, Н.В. Логинова, Г.И. Полозов, Н.П. Осипович, А. А. Чернявская, Д.А. Груский, О.И. Шадыро. //Вестник БГУ. – 2008. – Том.2. Вып.2. – С.24–30.
42. Яцимирский К.Б. Введения в бионеорганическую химию. Изд. “Наукова думка,,. Киев. 1976.–144с.
43. Metall Ions in Biological Systems. Properties of Copper/ Ed. H.Sigel.// New York and Basel: Marcel Dekker. – 1981. – V.12. –400 p.
44. Sundberg R. I., Interactions of histidine and imidazole derivatives with transition metal ions in chemical and biological systems/Sundberg R. I., Martin R.B. //chem. Rev.–V.74.– №4.– P. 471–517
45. Sigel H., Coordinating properties of the amide bond. Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands/Sigel H., Martin R. B.// Chem. Rev. – 1982. –V.82.–№4. –P.385–426
46. Г. Эйхгорна, Неорганическая биохимия/ Под.ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978–Т.1.–711с., Т.2. –736с.
47. H. Sigel Metall Ions in Biological Systems.. Copper Proteins/ H. Sigel. New–York and Basel: Marcel Dekker. –1981– V.13.–400p.
48. K.D. Karlin, Bioinorganic Chemistry of copper /Ed. K.D. Karlin, I. Tyelar.// New–York: Chapman and Hall. – 1993.–400p.
49. Илакин В. С. Комплексообразование и химический обмен в растворах меди(II) с некоторыми// Автореф. дисс. канд. хим. наук. Казань. 2000–22с.

50. Лапшин С. В. Физико–химическое исследование взаимодействия ионов меди(II) с некоторым  $\beta$ -лактамами антибиотиками. Автореф. Дисс. канд. хим. наук. Тверь 2009.–17
51. Звякина Ю. И. Строения, устойчивость, кинетика реакций образования и химического обмена комплексов меди(II) с L-гистидилглицилглицином. / Звякина Ю. И. , Штырлин В.Г., Гарипов Р. Р., Илакин В.С., Захаров А. В. // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – 10–13 июня – 2003. Киев. –С 263–264.
52. Ивашкевич Д. О. Некоторые закономерности структуры комплексов хлорида меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами. //Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 10–13 июня.– 2003. Киев. –С 265–266
53. Курышева А.С. Влияние растворителя на устойчивость комплексов никотинамида с ионами Cu(II)/ Курышева А.С. Зевакин М.А., Шарнин В.А., Леденков С. Ф., Душина С.В.// Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 10–13 июня – 2003. Киев. –С 290–291.
54. Ляхов А.С. О бидентатно–мостиковой координации 2-монозамещенных тетразолов в комплексах с хлоридом меди(II)/ Ляхов А.С., Дегтярик М. М., Галоник П. Н., Ивашкевич Л.С., Ивашкевич О.С.// Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – 10–13 июня – 2003. – Киев. –С. 296–297.
55. Огородникова Н.П. Прямой синтез комплексов меди(II) соксиллами и аминокислотами в органических средах/. Огородникова Н.П., Каламбетова Л.С., Тёщина А.В., Рябухин Ю. И. // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии II молодёжной конференции–школы «Физико–химические методы в химии координационных соединений» –6–11 июня. –2011. – Суздаль.–С. 145–146.



56. Тищенко К.И. Синтез координационных соединений основе новых лигандов ряда 2-тиоксо-тетрагидро-4Н-имидазол-4-онов/ Тищенко К.И., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В.// Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии Молодёжной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений»- 6-11 июня. - 2011. - Суздаль.- С 207.
57. Поткин В.И. Новые комплексы меди(II) с 1,2-азольными лигандами и их биологическая активность/ Поткин В.И., Лавренова Л.Г., Лидер Е.В., Петкевич С. К., Зубенко Ю.С., Клецков А.В., Золотарь Р.М., Тимофеева В.А., Головченко Л.А.// Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии Молодёжной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений»- 6-11 июня - 2011. - Суздаль.-С 398.
58. Грушко Я.М., Ядовитые металлы и их неорганические соединения промышленных и сточных водах.-Москва «Медицина». -1972-175с.
59. Гамал А Х: Комплексные соединения рения (V) и меди (II) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и 1,2,4-триазолтиолом/ дис. канд. хим. наук. // Гамал А Х: Душанбе, 2012. -161 с.
60. Джурабеков У М: Координационные соединения меди(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5/ дис. канд. хим. наук. // Джурабеков У. - Душанбе - 2016. - 131с.
61. Холикова Л. Р., Комплексные соединения меди (II) с производными 1,3,4-тиодиазола пара-амминобензолсульфамида//Автореф. дисс. ...канд. хим. наук. Душанбе.- 2000. - 19 с.
62. Азизкулова О.А., Координационные соединения Cu(II) с N-ацетилтиомочевины / Азизкулова О.А., Давлатова Х. С., Джурабеков

- У.М., // Доклады Академии наук Республики Таджикистан.Т.58. №5. 2015г . С. 771–777
63. Попель А.А., Исследование реакций обмена лигандов в растворах комплексов меди (II) с серином/ Попель А.А., Захаров А.В., Евгеньева И.И., Васильева Л.В. // Журн.неорг.химии.–1978. – Т.23.– Вып.9. – С.2447–2451.
64. Бычкова Т.И., Комплексообразование меди (II) с гидролизами бензойной и изоникотиновой кислот в среде водного диметилформаида/ Бычкова Т.И.,Баос Г.А., Гилемханова А.С. // Журн. неорг. химии.– 1986. – Т.31. –Вып.3. –С.712–715.
65. Лобанов Ф.И., Исследование комплексообразование меди (II) с 1–фенил–3–метил–4–бензоилпиразолоном–5 с использованием методов математического моделирования/ Лобанов Ф.И.,Лазерев А.Д., Воронова Т.Д., Стефанов А.В., Ивашкин Ю.А., Макаров И.В. Бычкова Т.И., Баос Г.А., Гилемханова А.С. // Журн. неорг. химии.– 1982. – Т.27.– Вып.8. – С.2030–2033.
66. Спиро Т.Г. Неорганическая биохимия / Под редакцией Эйхгорина Г. – М., 1978. –624 с.
67. Sigel H. MetallIonsin Biological Systems Ed. By/ Sigel H.//MarcelDekker. Inc. N. I.– 1973. –V.2. –P.63.
68. Гоголашвили Э.Л., О двух типах координации дипептида в координационных соединениях меди (II)/ Гоголашвили Э.Л.,Захаров А.В., Штырлин В.Г.// Журн. неорг. химии.– 1983. – Т.28. – Вып.12. – С.2572–2576.
69. Мигаль П.К., Устойчивость лимоннокислых комплексов некоторых металлов/Мигаль П.К., Сычев А.Я. // Журн. неорг. химии.– 1958. – Т.3. –Вып.2. –С.2572–2576.
70. Васильев В.П., Термодинамика реакций образования смешаннолигандных комплексов этилендиами–нтетраацетатов  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,

- $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  с глицином в водном растворе/ Васильев В.П., Козловский Е.В., Чистякова Г.В. // Журн. неорг. химии.– 1986. – Т.31. – Вып.9. –С.2303–2307.
71. Мигаль П.К., Термодинамика образования смешаннолигандных комплексов меди (II) с ароматическими и  $\alpha$ -аминокислотами/Мигаль П.К., Гэрбелу А.П., Калитина П.Г. // Журн. неорг. химии.– 1978. – Т.23.– Вып.6. – С.1602–1606.
72. Матросович Т.Ю., Потенциометрическое определение констант образования оксихинолатов переходных металлов/Матросович Т.Ю.,Любанов Ф.И., Макаронов Н.В. // Журн. неорг. химии.– 1986. – Т.31. Вып.6. – С.1441–1446.
73. Прокуев В.А., Комплексообразование кобальта (II) и меди (II) в водных растворах хлоридов магния и кальция/Прокуев В.А., Белоусов Е.А. // Журн. неорг. химии.– 1984. – Т.29. –Вып.7. – С.1771–1775.
74. Алексеевский В.А., Грабовская Т.А. Изучение комплексообразования $\beta$ -дикетонатов меди (II) с 2,6-лутидином/Алексеевский В.А., Грабовская Т.А. // Журнал неорг. химии. – 1985. – Т.30. –Вып.11. – С.2822–2825.
75. Сейфулина И.И., Синтез и строение некоторых продуктов взаимодействия аминафталинмоно– (ди)сульфо–кислот с 3d-металлами./Сейфулина И.И., Скороход Л.С., Минин В.В., Ларин Г.М. // Журн. неорг. химии.– 1991. – Т.36.– Вып.3. – С.694–692.
76. И.И. Сейфуллина, Синтез и исследование комплексов меди (II) с производными нафталинмоно(ди)сульфо-кислот/Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Хельмер Б.Ю., Мирмильштейн А.С. // Журн. неорг. химии.– 1991. – Т.36.– Вып.3. – С.635–640.
77. Стаценко О.В., Комплексообразование меди (II) с L- и DL-треонином по данным спектроскопии ЭПР/ Стаценко О.В., Болотин С.Н., Пажошкин В.Т. // Журн. общ.химии. – 2004. – Т.74. –Вып.88. – С.1388–1391.

78. Круговов Д.А., Синтез комплексов 4-фенил-2,2,4-триметил-1,2,4-тетрагидрохинол-инов с хлоридом меди (II)/Круговов Д.А., Шмырев Ж.В., Пономарёва Л.Ф., Снычева Е.В., Глазков С.С. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – Вып.1. – С.64–65.
79. Мусаев Ф.Н., Термогравиметрические исследования комплексов меди с бензойной кислотой и её производными/ Мусаев Ф.Н., Усубалиев Б.Т., Мамедов Х.С.// Журн. неорг. химии.–1985. – Т.30.– Вып.7. – С.1774–1779.
80. Миронов В.Ф., Некоторые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов/ Миронов В.Ф., Карасёва А.Н., Цапаева О.В., Выштакамюк А.Б., Минзанова С.Т., Морозов В.И., Карлин В.В., Юнусов Э.Р., Миндубаев А.З.// Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.– 2003. – Вып.№3. – С.45–50.
81. Корнев В.И., Комплексообразование d-переходных металлов с  $\alpha$ -кетоглутаровой кислотой в водном растворе/Корнев В.И., Шадрина Л.С. // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика. Химия. – 2010. – Вып.2. – С.43–47.
82. Домнина Г.А., Синтез комплексов 1,3-бис-(пиразол-1-ил)-пропанов с ионами переходных металлов/Домнина Г.А., Потапов А.С., Хлебников А.И., Ван Изидэ. // Ползуновский вестник. – 2008. – Вып.3. – С.10–13.
83. Самарина Н.В., Исследование комплексообразование ионов меди (II) с полиидентатными пиразол-содержащими лигандами/Самарина Н.В., Потапов А.С., Домина Г.А., Хлебников А.И., // Ползуновский вестник. – 2009. – Вып.3. – С.8–10.
84. Fujimori T., Orally aczveanzoxidazvecopper(II) aspirinate:/Fujimori T., Yamada S., Yasuit H., Sakurain H., Jn Y., Jshida T. // J. Biol. Inorg. Chem.– 2005. – V.10. –P.831–841.
85. Schepetkin J., Decomposition of reactive oxygen species by copper (II) bis (1-pyrazolyl) methane complexes/Schepetkin J., Potapob A., Khlebnikov A.,

- Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotiua L., Quinn M.T. // *J. Biol. Inorg. Chem.* – 2006. – V.11. – P.499–513.
86. Potapov A.S., Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis (pyrazole) –2,2–bipyridyl mixed ligand copper (II) complexes/Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. // *DaltonTrans.* – 2009. P. 4488–4498
87. Бычкова С.А. Термодинамика реакций кислотно–основного взаимодействия с комплексообразованием янтарной, малеиновой и фумаровой кислот с некоторыми ионами щелочноземельных и переходных металлов в водном растворе:/Автореф. дис. канд. хим. Наук. – Иваново. – 2010. – 16с.
88. Арганович А.М., Комплексообразование меди (II) с пиридоксолями глюкозамином в физиологическом растворе/ Арганович А.М., Исаева Е.В., Добрынина Н.А., Гонтарь В.Г., Гладких С.П.// *Журн.неорг. химии.* – 1986. – Т.31.– Вып.2. – С.409–412.
89. Капустников А.И., Комплексы меди с 1,3–диаминопропан–N,N<sup>1</sup>–диантарной и 2–окси–1,3–диаминопропан–N,N<sup>1</sup>–диантарной кислотами в водных растворах/ Капустников А.И., Горелов И.П. // *Журн.неорг. химии.* – 1976. – Т.21.– Вып.1. – С.136–140.
90. Потапов А.С., Электрические свойства комплексов меди (II) с бис–(3,5–диметилпиразол–1–ил)–метаном в растворе и в составе угольно–пастового электрода/ Потапов А.С., Хлебников А.И., Чернов М.П. // *Ползуновский вестник.* –2006. – Вып.2. – С.8–12.
91. Пещевицкий Б.И., Влияние растворителя на устойчивость хелатов и гидроксокомплексов меди (II) и кобальта (II)/ Пещевицкий Б.И., Николаева Н.М., Музыкантова З.А., Асеева В.Н. // *Журн. неорг. химии.* – 1982. – Т.27.– Вып.9. – С.2285–2290.

92. Рябов С.В., Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе циклодекстринов./Рябов С.В., Рудюк С.А., Войтенко З.В. // Полимерный журнал.– 2005. – Т.27. – №2. – С.67–76.
93. Корнев В.И., Смешаннолигандные комплексы меди (II) с нитрилотриуксусной и лимонной кислотами в водном растворе/ Корнев В.И., Кешпель Н.В. // Вестник Удмуртского университета: Физика. Химия.– 2009. – Вып.2. – С.25–30.
94. Sengupta S.K., Complexes of Cr (III), Mn(III), Fe(III) and Co(III) with Triazolinethiones./ Sengupta S.K., Sahni S.K., Kapoor R.N. // Indian J. Chem. (A). –1980. – V.19.– №2.–P.703–705.
95. Ubupa M.R. Coordination compounds of 2–mercap– tobenrimidazole./Ubupa M.R. and Padmanabhan M. // Proc. 18 Int. Conf. Cjrrbinat. Chem. – Sao Paulo.– 1977.
96. ArdeshirSh, SDS–coated Sepabeads SP70–modified by 4–[(E)–3–phenylallylidene) amino] benzenethiol as new efficient solid phase for enrichment and determination of copper, nickel, chromium, and zinc ions in soil, plants, and mint water samples/ArdeshirShokrollahi, MehrorangGhaedi and HamedGhaedi // J. of the Chinese chemical Society. – 2007. – V.54.– №1. –P.933–940.
97. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Ч.2, М: Изд. «Медицина», 1977.–560с.
98. A. Maria. Complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Benzoates with Nicotinilide./ A. Maria Kulandai Raja Balan, M. Vasanthi, R. Prabu, A. Paulraj, T.Ramachandramoorthy//International Journal of Modern Chemistry. – 2013;4(2):–P. 66–78.
99. W. Kaim, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements of Life./W. Kaim, B. Schwederski.// John Wiley and Sons: London.– 1996.–V.39.–P.262
100. C. Xiao–Ming, Model complexes for the carboxylate– histidine–metal triad systems in metalloenzymes. Synthesis, crystal structures and

- spectroscopic properties of  $[M(\text{Him})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2]$  ( $M = \text{Zn}^{11}$  or  $\text{Co}^{11}$ , Him = imidazole)./ C. Xiao-Ming, Y. Bao-Hui, C.H. Xiao, X.J. Zhi-Tao.// Chem. Soc., Dalton Trans.–1996. –P. 3465–3468.
101. F.A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., John Wiley and Sons: New York. – 1988. – P.1358–1371.
102. N.N. Greenwood, A. Earnshaw. Chemistry of the Elements, Pergamon Press: Oxford.– 1984. – P.1392–1420.
103. S.C. Nayak. The thermal and spectral properties of trans-[chloro-bis (dimethylglyoximato) Co(III)] complexes containing heterocyclic donor ligands/S.C. Nayak. P.K. Doss and K. Sahoo//J.Anal.Appl.Pyrolysis.– 2003. – V.70. – P.699–709.
104. J. Crim and H. Petering. The Antitumor Activity of Cu(II)KTS, the Copper(II) Chelate of 3-Ethoxy-2-oxobutyrinaldehydeBis (thiosemicarbazone)./J. Crim and H. Petering.//Cancer Res.– 1967. – V.27. – P. 1278–1285.
105. M. Kato Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper(II) complexes./ M. Kato and Y. Muto//Coord. Chem. Rev.– 1988. – V.92. – P. 45– 48.
106. R. Nagar. Syntheses, characterization, and microbial activity of some transition metal complexes involving potentially active O and N donor heterocyclic ligands./ R. Nagar//J. Inorg. Biochem. –1990. – V.40. P. 349.
107. Орифов А.А. Комплексные соединения рения (У) с имидазолом и 2-меркаптоимидазолом /Автор. дисс. канд.хим.наук. Душанбе. – 2002. – С 24.
108. Стеценко А.И., Химия противоопухолевых комплексных соединений платины/Стеценко А.И., Преснов М.А., Коновалова А.Л. // Успехи химии.– 1981. – Т.4. –Изд. «Наука» –С.665–669.

109. Нотаров В.В., Трифтор-ди-(1-метил-2-меркаптоимидазол) оксорений-дигидрат./Воловельский Л.Н., Аминджанов А.А., Божко Т.С., Бондалетова М.В. Бодрых//А.с. СССР №1779036 А I, приоритет от 28.02.1990.
110. Аминджанов А.А., Аква-тетра (1-метил-2-тиоксо-Ин, н-имидазол) оксорений (V) бромид дигидрат, проявляющий антитиреоидную и анаболическую активность./Аминджанов А.А., Каримова М.И. //А.с. №1837592 А I, приоритет от 09.07.1990.
111. Аминджанов А.А., Каримова М.Х., Ахмедов К.У. Хлоро-ди-(1-формил-3-тиосемикарбазид)-оксорений (V), проявляющий противоульцерогенное действие/ Аминджанов А.А., Каримова М.Х., Ахмедов К.У.//А.с. №1797262 АI, приоритет от 21.05.1990.
112. Недомрук А., Фотометрическое восстановление рения (VII) в серноокислых растворах и его фотохимическое определение в виде комплекса с тиомочевинной/Недомрук А., Безрогова Е.В. //Журн.аналит. химии. –1969. –Т.24. вып.10. –С. 1534–1538.
113. Chandra R. // Polym. Photochem. –1983. –V.3.–№5.–Р. 367.
114. Аминджанов А.А. Исследование кинетики фотодеструкцииацетата целлюлозы, содержащей модификатор из числа производных 1,2,4 – триазола/Аминджанов А.А. Ахмедов. К.У, Пахомов С.А, Курбанов М.Д. // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». – Душанбе. – 1986. – С.44
115. Аминджанов А.А., Некоторые практические аспекты использования координационных соединений рения (V)/ Аминджанов А.А.// Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» – Душанбе. – 2006. – С.13–16
116. Аминджанов А.А. Светостабилизацияацетата целлюлозы/ Аминджанов А.А. Додоматов Х.Д., Бобоев Т.Б., Николаева Н.А. //



- Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе. – 1991. – Ч. 2. – С.106–111.
117. Карасёв В.Е., Фотолиз аддуктовтрисдикетонов европия (III) в полиметилметакрилате/Карасёв В.Е., Мирочник А.Г., Воана И.В., // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33. –Вып. 9. – С. 2234 – 2237
118. Кабиров Н.Г., Комплексные соединения рения (V) с 3–этил–4–метил–1,2,4–триазолтиолом–5//Автореф. дисс. ...канд. хим. наук. Душанбе.– 2006. – 22 с.
119. Аминджанов А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамиднымилигандами // Автореф. дис. ... док.хим. наук. Иваново.– 1992.– 42 с.
120. Аминджанов А.А., Влияния N,N'–этилентиомочевинных комплексов рения (V) на электризуемость ДАЦ/Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Гозиев Э.Д.// Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе:– 2007 –С.10–13.
121. Баходуров Ю. Ф., Комплексные соединения рения (V) с 1–этил–2–меркаптоимидазолом//Автореф. дисс. ...канд. хим. наук.– Душанбе. – 2007. – 24 с.
122. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистыхимические вещества. М. «Химия». – 1974.– 408с.
123. Коростелев П. П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. Москва «металлургия». – 1985– 320с.
124. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А., Лабораторные методы получения чистых газов/ Москва-1963.- 420с.
125. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. Высшая школа. Москва.– 1985.– 454с.
126. HaymoreB. L., IbersJ. A.,Redetermination of the structure of nitrosylpenta–amminecobalt(III) dichloride/ Haymore B. L., Ibers J. A., //Inorg. Chem.– 1975. –V. 14. – P.3060.

127. Coats A.W., Redfern J.P. – Kinetic parameters from thermogravimetric data. –1964. – V.201. –P.68.
128. Horowitz, H. Thermo analytical Investigation of Terazosin Hydrochloride/  
Horowitz, H., Metzger G.// Anal. Chem.–1963. –. – V.35. –P. 1464
129. Glasston S. – Text book of physical chemistry, 2<sup>nd</sup> ed., Macmillan, Indian, 1974. –P.1103.
130. Никольский. Б.П. Оксредметрия / Б.П. Никольский. В.В. Нальчевский. А.А. Пендин, Х.М. Якубов – Л.: –Химия. – 1975. – 304 с.
131. Никольский Б.П. Комплексообразование в окислительно–восстановительных системах. /под ред. Акад. АН СССР Никольского Б.П. – Душанбе: ТГУ.–1972. – 159с.
132. Полиядерные координационные соединения. Сб.науч. тр. Тадж. ун–га. – Душанбе.–1986. – 118 с.
133. Аминджанов А.А., Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования// Межчастичные взаимодействия в растворах. – Материалы выездной науч. сессии Всесоюз. семинара по химии неводных растворов. – Душанбе. – 1991. – С. 6–17.